Oberlin Colle... Library
DEC 8 1924
Not to be ...

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.20, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den

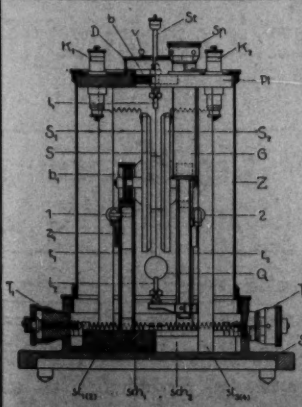
Verlag von S. Hirzel in Leipzig, Königstraße 2.

No. 19. Leipzig, 1. Oktober 1924. 25. Jahrgang.

No. 671. Printed in Germany.

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Elektrizität
in industriellen Betrieben

Herausgegeben von Prof. Dr.-Ing. e. h. W. Philippi.

Elektrizität im Bergbau

Von Prof. Dr.-Ing. e. h. W. Philippi. Mit 185 Abbildungen im Text und zwei Tafeln. IX und 301 Seiten mit Register. Gr. 8°. 1924. Geh. Gm. 16.—, Halbleinenband Gm. 18.—

Elektrische Papiermaschinenantriebe

Von Dr. W. Stiel. Mit 202 Abbildungen. XI und 286 Seiten mit Register. Gr. 8. 1924. Geh. Gm. 16.—, Halbleinenband Gm. 18.—

In Vorbereitung:

Elektrische Ausrüstungen für Hebezeuge von Oberingenieur Schiebeler.
Elektrizität bei der Metallbearbeitung von Oberingenieur Karl Meller.
Elektrowärmewirtschaft in der Industrie von Ing. Dr. Bruno Thierbach.
Wärme- und Energiewirtschaft der Kraftwerke von Obering. Schulte.
Elektrische Lichtbogenschweissung von Oberingenieur Karl Meller.

VERLAG VON S. HIRZEL, LEIPZIG, KÖNIGSTR. 2

Einbanddecken zur Physikalischen Zeitschrift 1923 sind vorrätig und können zum Preise von G.-M. 5.— durch jede Buchhandlung oder vom Verlag S. Hirzel in Leipzig, Königstr. 2 bezogen werden.

Kugelgelagert. D.R.P. 350314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 19. 1. Oktober 1924. Redaktionsschluß für No. 21 am 10. Oktober 1924. 25. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

O. E. Frivold, Beitrag zur Kenntnis des sogenannten anomalen Verhaltens starker Elektrolyte. S. 465.

C. Wagner, Die Oberflächenspannung verdünnter Elektrolytlösungen. S. 474.

F. J. v. Wiśniewski, Zur Theorie des Funkenspektrums des Aluminiums. S. 477.

F. J. v. Wiśniewski, Das Bogenspektrum von Natrium. S. 480.

J. J. Tichanowsky, Beiträge zur Theorie des Polarimeters Martens. S. 482.

W. Esmarch, Zur Frage über den elektrischen Widerstand metallischer Aggregate. S. 484.

K. Gorbatscheff, Über Vergleichung von Kapazitäten mittels einer Eingitterröhre. S. 485.

Besprechungen:

E. Wedekind, Stereochemie. S. 487.

H. Rothe, Einführung in die Tensorrechnung. S. 487.

K. Hahn, Grundriß der Physik. II. S. 488.

N. E. Nörlund, Differenzenrechnung. S. 488.

Berichtigung. S. 488.

Personalien. S. 488.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beitrag zur Kenntnis des sogenannten anomalen Verhaltens starker Elektrolyte [1].

Von O. E. Frivold.

§ 1. Vor einiger Zeit wurde von Debye [2]) gezeigt, daß das sogenannte anomale Verhalten der starken Elektrolyte, welches, wie man seit langem weiß, sich mit den Forderungen der klassischen Theorie von der unvollständigen Dissoziation nicht in Einklang bringen läßt, in wäßrigen Lösungen beschrieben werden kann, wenn man von der Annahme der vollständigen Dissoziation ausgeht und den elektrischen Kräften zwischen den freien Ionen Rechnung trägt. Bei der Durchführung der Überlegungen wurde dabei — wenigstens so weit es sich nicht um höhere Konzentrationen handelt — der Einfluß des Lösungsmittels auf diese Kräfte lediglich durch eine seiner Dielektrizitätskonstante entsprechende Verminderung der Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen in Rechnung gesetzt.

Es ist nun von besonderem Interesse, zu untersuchen, wie dieser Ansatz, welcher sich bei wäßrigen Lösungen nicht zu hoher Konzentrationen (einige Zehntel Mol im Liter) weitgehend bewährt hat, auch im Falle nichtwäßrigen Lösungsmittels den Tatsachen gerecht zu werden vermag. Vom rein theoretischen Standpunkte aus würde man erwarten, daß von den in den zitierten Arbeiten aufgestellten Gesetzmäßigkeiten um so eher Abweichungen auftreten können, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, denn jene Gesetzmäßigkeiten sind gewonnen mit Hilfe gewisser Näherungsverfahren, von denen man eine umso bessere Annäherung an die Wirklichkeit erwarten sollte, je kleiner die Kräfte zwischen den Ionen sind, d. h. aber je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.

Der Hauptzweck der vorliegenden Mitteilung ist es nun, zur Untersuchung dieser Frage einen Beitrag zu liefern. Experimentelles Material, welches hierzu geeignet ist, liegt — wenigstens soweit es sich nicht um die Leitfähigkeit der Elektrolyte handelt, auf die wir hier nicht eingehen wollen [1]) — meines Wissens nicht vor. Messungen, welche auf diesem Gebiete vorliegen, sind nicht bei genügend kleinen Konzentrationen ausgeführt. Ich habe deshalb im letzten Herbst in Zürich im Physikalischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule einige Siedepunktserhöhungsbestimmungen von möglichst verdünnten alkoholischen Lösungen ausgeführt.

Nebenbei soll noch gezeigt werden, daß einige an wäßrigen Lösungen vorliegende Messungen von B. F. Lovelace, I. C. W. Frazer und V. B. Sease [2]) sowie von A. Smits [3]) über Dampfdruckerniedrigung, die ja aus thermodynamischen Gründen mit der Gefrierpunktserniedrigung in einfacher Weise verknüpft ist, die bereits bei der untersuchten Gefrierpunktserniedrigung gemachten Feststellungen bestätigen.

1) Vor kurzem wurde eine vorläufige Mitteilung unter dem Titel „Messungen der osmotischen Koeffizienten für Lithiumchlorid in verdünnten alkoholischen Lösungen" in den „Naturwissenschaften" über diesen Gegenstand veröffentlicht. Naturw. **12**, 413—414, 1924.

2) P. Debye und E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte I, II; diese Zeitschrift **24**, 185 u. 305, 1923; ferner P. Debye, ibid. **25**, 97, 1924.

1) Über eine Diskussion des Einflusses der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit, siehe die zitierte Arbeit von P. Debye und E. Hückel, II.

2) Journal of the American Chem. Soc. **43**, 102, 1921.

3) Zeitschr. für physikal. Chemie **51**, 38, 1905.

I. Dampfdruckerniedrigung wäßriger Lösungen.

Theorie.

§ 2. Wir wenden uns zunächst dem zweiten Punkte zu. Messungen, welche mit genügender Genauigkeit bei Lösungen kleiner Konzentrationen, für die die Voraussetzungen der Theorie zutreffen, ausgeführt wurden, liegen nur spärlich vor. Ich verwandte einige Messungen von Lovelace, Frazer und Sease sowie von Smits (a. a. O.) über die Dampfdruckerniedrigung wäßriger KCl- und $NaCl$-Lösungen. Da in der angegebenen Arbeit (1) von Debye und Hückel sowie in der Arbeit von P. Debye wohl die allgemeinen Grundlagen für die Berechnung der thermodynamischen Erscheinungen angegeben wurden, die Ableitung aber nur für die Gefrierpunktserniedrigung durchgeführt wurde, so möge zunächst kurz das Gesetz abgeleitet werden, welches nach der Theorie für die Dampfdruckerniedrigung nicht zu konzentrierter Lösungen Gültigkeit haben sollte. Wir schließen uns dabei der von Debye neuerdings gegebenen Darstellungs- und Bezeichnungsweise an. Herrn Dr. Hückel, welcher mich darauf aufmerksam machte, daß die thermodynamischen Zusammenhänge einfacher und übersichtlicher werden, wenn man die neue Darstellungsweise von Debye wählt, möchte ich an dieser Stelle bestens danken.

§ 3. Zur Aufstellung der Gleichgewichtsbedingung zwischen Dampf und Lösung geht man vom thermodynamischen Potential der Lösung und des Dampfes aus. Nach den Ausführungen P. Debyes kann die Hauptaufgabe der Theorie darin gesehen werden, den Zusatz zu berechnen, welcher infolge der zwischen den Ionen wirksamen elektrischen Kräfte am thermodynamischen Potential der idealen Lösung, in welcher die gelösten Teilchen keine Kräfte aufeinander ausüben, anzubringen ist.

Wir bezeichnen mit $\overline{Z} = U - TS + pV$ (U Energie, S Entropie, T absolute Temperatur, p Druck, V Volumen der Lösung) das thermodynamische Potential der wirklichen, mit $\overline{Z}$ das der idealen Lösung, mit N_0 Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels, mit N_i die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Ionen der Sorte i ($i = 1 \dots s$).

$$c_0 = \frac{N_0}{N_0 + \Sigma N_i} \text{ und } c_i = \frac{N_i}{N_0 + \Sigma N_i}$$

sind die molekulare Konzentration des Lösungsmittels bzw. der Ionen der Sorte i. Dann kann nach Debye das thermodynamische Potential Z der wirklichen Lösung geschrieben werden.

$$Z = \overline{Z} + W, \qquad (1)$$

wobei das Potential $\overline{Z}$ der idealen Lösung lautet:

$$\overline{Z} = N_0\varphi_0 + \Sigma N_i\varphi_i + kT\{N_0 \log c_0 + \Sigma N_i \log c_i\} \qquad (2)$$

($k = 1{,}35 \cdot 10^{-16}$ erg., Boltzmannsche Konstante) und der Zusatz W, welcher wegen der elektrischen Kräfte an dem thermodynamischen Potential der idealen Lösung anzubringen ist, in der Form geschrieben werden kann:

$$W = kT\{N_0 \log h_0 + \Sigma N_i \log h_i\}. \qquad (3)$$

Hier sind die „Aktivitätspotentialen" mit h_0, h_i bezeichnet. Diese können nach Debye in einfacher Weise durch einen gedachten Ladungsprozeß der Ionen bestimmt werden.

Wir entnehmen die Ausdrücke für die Aktivitätspotentiale der Arbeit von Debye[1]; hiernach ist, wenn der Ionendurchmesser berücksichtigt wird,

$$\log h_0 = 0, \quad \log h_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3DkT}\varkappa\chi_i(\varkappa a_i), \quad i = 1 \dots s. \qquad (4)$$

Dabei ist $\varkappa$ die für die Elektrolytlösung charakteristische reziproke Länge, gegeben durch

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\Sigma n_i z_i^2, \qquad (5)$$

wobei n_i die Anzahl der Ionen der Sorte i im ccm, z_i ihre Wertigkeit, und D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedeutet. Die Funktion $\chi_i(\varkappa a_i)$ mißt den Einfluß des „Ionendurchmessers" a_i, der ein Maß für den mittleren Annäherungsabstand der Ionen an das Ion der Sorte i darstellt und ist nur abhängig von dem Verhältnis dieses Durchmessers zur charakteristischen Länge $\frac{1}{\varkappa}$.

Die Funktion lautet explizite:

$$\chi_i(x_i) = \frac{3}{x_i^3}\left\{\frac{3}{2} + \log(1 + x_i) - 2(1 + x_i) + \tfrac{1}{2}(1 + x_i)^2\right\}. \qquad (6)$$

Das thermodynamische Potential Z' des Dampfes kann in der Form geschrieben werden:

$$Z' = N_0'\varphi_0',$$

wobei N_0' die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels in der Dampfphase bedeutet.

§ 4. Aus der Gleichgewichtsbedingung für die Variation $\delta(Z + Z')$

$$\delta(Z + Z') = 0$$

entsprechend einem Übergang eines Moleküls

1) Wir operieren im Gegensatz zu der ersten Arbeit von Debye und Hückel mit dem Gibbsschen thermodynamischen Potential $Z = U - TS + pV$, anstatt mit dem Planckschen $\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$.

des Lösungsmittels aus der Lösung in den Dampf folgt:

$$\varphi'_0 - \varphi_0 = kT \log c_0 f_0, \qquad (7)$$

worin f_0 den Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels bedeutet, der sich aus den Aktivitätspotentialen ableitet gemäß:

$$\log f_0 = \log h_0 + \Sigma N_i \frac{\delta \log h_i}{\delta N_0}. \qquad (8)$$

Aus den angegebenen Ausdrücken für die Aktivitätspotentiale ergibt sich:

$$\log f_0 = v_0 \frac{\varepsilon^2}{6\,DkT} \Sigma n_i z_i^2 \varkappa \sigma(\varkappa a_i), \qquad (9)$$

wobei v_0 das Volumen ist, welches ein Molekül des Lösungsmittels gemäß dem linearen Ansatz

$$V = v_0 N_0 + \Sigma v_i N_i \qquad (10)$$

zum Gesamtvolumen V der Lösung beiträgt und die Funktionen σ_i Funktionen von $x_i = \varkappa a_i$ sind, welche sich aus den χ_i gemäß

$$\sigma_i = \frac{d(\varkappa \chi_i)}{d\varkappa}$$

berechnen zu

$$\sigma_i = \frac{3}{x_i^3}\left\{(1+x_i) - \frac{1}{1+x_i} - 2\log(1+x_i)\right\}. \qquad (11)$$

Die Differenz $\varphi'_0 - \varphi_0$ in (7) kann nun durch den Dampfdruck und die Dampfdruckerniedrigung ausgedrückt werden, wenn man das Volumen v_0 eines Moleküls in der Flüssigkeit gegen das Volumen v'_0 im Dampf vernachlässigt und für den Dampf die idealen Gasgesetze als gültig ansieht. Ist p der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und Δp die Dampfdruckerniedrigung, so erhält man in bekannter Weise[1]):

$$\varphi'_0 - \varphi_0 = kT \log\left(1 - \frac{\Delta p}{p}\right) \qquad (12)$$

1) Es ist

$$\varphi'_0 - \varphi'_0(p) = \int_p^{p-\Delta p} \frac{\delta \varphi'_0}{\delta p}\Delta p = \varphi'_0(p) + \int_p^{p-\Delta p} v'_0 \Delta p,$$

$$\varphi_0 - \varphi_0(p) = \int_p^{p-\Delta p} \frac{\delta \varphi_0}{\delta p}\Delta p = \varphi_0(p) + \int_p^{p-\Delta p} v_0 \Delta p,$$

$$\varphi'_0 - \varphi_0 = \varphi'_0(p) - \varphi_0(p) + \int_p^{p-\Delta p} (v'_0 - v_0)\Delta p, \quad \text{oder da}$$

$\varphi'_0(p) - \varphi_0(p)$ für den Gleichgewichtsdruck p verschwindet und unter Vernachlässigung von v_0 gegen v'_0

$$\varphi'_0 - \varphi_0 = \int_p^{p-\Delta p} v'_0 \Delta p$$

oder wenn man nach den idealen Gasgesetzen einsetzt

$$v'_0 = \frac{kT}{p}, \quad \varphi'_0 - \varphi_0 = kT \int_p^{p-\Delta p} \frac{\Delta p}{p} = kT \ln\left(1 - \frac{\Delta p}{p}\right).$$

und also wird nach (7) und (12)

$$1 - \frac{\Delta p}{p} = c_0 f_0 = c_0 e^{\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6\,DkT} v_0 \sum_i^s n_i z_i^2 \sigma_i}. \qquad (13)$$

Demgegenüber würde man ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Kräfte der Ionen für die Dampfdruckerniedrigung Δp, der idealen Lösung erhalten

$$1 - \frac{\Delta p}{p} = c_0 \qquad (14)$$

entsprechend der Tatsache, daß für die idealen Lösungen die Aktivitätskoeffizienten des Wassers den Wert 1 haben.

§ 5. Den Ausdruck für die Dampfdruckerniedrigung kann man noch etwas anders schreiben; zunächst kann man statt c_0 die Konzentration der Ionen einführen gemäß

$$c_0 = 1 - \sum_i^s c_i, \qquad (15)$$

ferner kann die Exponentialfunktion entwickelt werden, da der Exponent, auch wenn größere Konzentrationen berücksichtigt werden, klein gegen 1 ist. So folgt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta p}{p} &= \sum_i^s c_i - (1 - \sum_i^s c_i)\frac{\varepsilon^2 \varkappa v_0}{6\,DkT} \sum_i^s n_i z_i^2 \sigma_i \\ &\cdot \left(1 + \frac{\varepsilon^2 \varkappa v_0}{12\,DkT} \sum_i^s n_i z_i^2 \sigma_i\right) \cdots \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Für mittlere und kleine Konzentrationen kann noch $v_0 n_i$ durch c_i ersetzt werden, da dann

$$v_0 n_i = v_0 \frac{N_i}{V} = \frac{N_i}{N_0} = \frac{N_i}{N_0 + \Sigma N_i} = c_i$$

gesetzt werden darf, weil die Zahl der Ionen als verschwindend klein gegen die der Moleküle des Lösungsmittels angesehen werden kann. Vernachlässigt man dann noch die in Σc_i und $\varkappa$ auftretenden quadratischen Glieder, so bekommt man

$$\frac{\Delta p}{p} = \sum_i^s c_i \left(1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6\,DkT} z_i^2 \sigma_i\right) \qquad (17)$$

gegenüber dem Ausdruck (14) für die Dampfdruckerniedrigung $\overline{\Delta p}$ der idealen Lösung, welcher geschrieben werden kann:

$$\frac{\overline{\Delta p}}{p} = \sum_i^s c_i. \qquad (18)$$

Definiert man als osomotischen Koeffizienten das Verhältnis $\frac{\Delta p}{\overline{\Delta p}}$ der Dampfdruckerniedrigung von wirklicher und idealer Lösung, so ergibt sich nach (16) und (18) für diesen:

$$g = \frac{\Delta p}{\Delta \dot{p}} = \frac{\Delta p}{p \Sigma c_i} = 1 - \frac{1 - \Sigma c_i}{\Sigma c_i} \frac{\varepsilon^2 \varkappa v_0}{6 DkT} \Big| \cdot \Sigma n_i z_i^2 \sigma_i \left(1 + \frac{\varepsilon^2 \varkappa v_0}{12 DkT} \Sigma n_i z_i^2 \sigma_i\right) \cdots \Big| \quad (19)$$

und unter den angegebenen Vernachlässigungen, welche für kleine und mittlere Konzentrationen erlaubt sind

$$g = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6 DkT} \frac{\Sigma c_i z_i^2 \sigma_i}{\Sigma c_i}. \quad (20)$$

Für geringe Konzentrationen strebt die Funktion σ dem Wert 1 zu. Man bekommt daher als Grenzgesetz für unendliche Verdünnung:

$$g = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6 DkT} \frac{\Sigma c_i z_i^2}{\Sigma c_i}. \quad (21)$$

Die Größe $1 - g$ gibt die prozentuale Abweichung der Dampfdruckerniedrigung vom klassischen Werte an.

Experimentelle Prüfung.

§ 6. Die Gleichung (19), welche nach den in der Theorie gemachten Voraussetzungen auch bei größeren Konzentrationen Gültigkeit haben sollte, wurde verwendet, um einige Meßresultate von Lovelace, Frazer und Sease (a. a. O.) über die Dampfdruckerniedrigung von KCl in Wasser mit der Theorie zu vergleichen.

Bezeichnet man mit n die Zahl der gelösten (vollständig dissoziierten) Moleküle im ccm, dann wird die Konzentration der beiden vorhandenen Ionensorten $n_1 = n_2 = n$; ferner ist $z_1^2 = z_2^2 = 1$, und wenn man mit einem mittleren für die Ionensorten des Elektrolyten gleichen Durchmesser a rechnet, wird $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$. Dem entspricht es, wenn man in Gleichung (11) $x_i = \varkappa \cdot a$ schreibt.

Es vereinfacht sich dann die allgemeine, auch für Gemische gültige Formel (19) zu:

$$1 - g = \frac{1 - 2c}{2c} \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6 DkT} \Sigma v_0 2 n \sigma \Big| \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{12 DkT} \Sigma v_0 2 n \sigma\right) \cdots \Big| \quad (22)$$

wobei $2c = \Sigma c_i$ und nach (5)

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{2n} \quad (22')$$

ist, oder unter Einführung der molaren Konzentration γ'[1]) in Mol pro 1000 g Lösungsmittel gemäß

$$n = N \left(\frac{\varrho}{1000} - \frac{b}{10^6}\right) \gamma', \quad (23)$$

wo $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl, ϱ die Dichte der Lösung und b Anzahl g Salz in 1000 ccm Lösung bei der betreffenden Dichte ist[1]),

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} N \left(\frac{\varrho}{1000} - \frac{b}{10^6}\right)} \sqrt{2\gamma'}. \quad (24)$$

Es wurde die Konzentration c berechnet gemäß dem zwischen c und γ' gültigen Zusammenhang,

$$c = \frac{\gamma' M_0}{1000} \frac{1}{1 + M_0 \frac{2\gamma'}{1000}}, \quad (25)$$

wo M_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels angibt.

Bei den Berechnungen konnten das in $\varkappa$ quadratische Glied und die weiteren Glieder in (22) gestrichen werden, da eine Überschlagsrechnung gezeigt hatte, daß das in $\varkappa$ quadratische Glied bei den größten hier in Betracht kommenden Konzentrationen sich nur wenig bemerkbar macht.

Bei den Berechnungen sind folgende Zahlenwerte der verschiedenen Größen verwendet: $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e. s. E., $k = 1{,}35 \cdot 10^{-16}$ erg. und da die Messungen bei 20° C ausgeführt wurden, $T = 293$. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei $T = 293$ wird nach Angaben von Drude[2]) $D = 80{,}55$.

Die Größe σ (Gleichung 11), welche die Dimensionen der Ionen gegenüber ihrer Umgebung mißt, ist in der Arbeit von Debye und Hückel (a. a. O.) in ihrer Abhängigkeit von $x = \varkappa \cdot a$ tabelliert. Wenn a bekannt ist, läßt sich σ für verschiedene Konzentrationen aus der graphischen Darstellung entnehmen. a wurde bestimmt zu $3{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm[3]).

1) In der erwähnten Arbeit von Debye und Hückel (1) wird die Konzentration, angegeben in Anzahl Mol Salz pro 1000 g Lösungsmittel, mit γ' bezeichnet. Es soll auch hier die gleiche Bezeichnung benutzt werden. In der Arbeit von Lovelace, Frazer und Sease sind die Konzentrationen in Mol Salz in 1000 g Wasser angegeben.

1) In Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, findet man für verschiedene Konzentrationen Anzahl g KCl gelöst in 1000 g Wasser angegeben. Da $\frac{b}{10^6}$ in (24) dem Gliede $\frac{\varrho}{10^3}$ gegenüber klein ist, darf man ohne merkbaren Fehler b durch Anzahl g KCl in 1000 g Wasser ersetzen. Daß dies erlaubt ist, wurde auch bei einer Überschlagsrechnung bestätigt.

2) Ann. d. Phys. 59, 61, 1896.

3) Der mittlere Durchmesser der Ionen a wurde berechnet in folgender Weise. Aus der experimentell bestimmten Kurve 1 in Fig. 1, wo $1 - g$ in ihrer Abhängigkeit von ihrem Argument $\sqrt{2\gamma'}$ eingetragen ist, wird für $\sqrt{2\gamma'} = 0{,}63$, $1 - g = 0{,}10$ entnommen. Aus dem Grenzgesetz für äußerste Verdünnung (Gl. 21) berechnet man $1 - g' = 0{,}176$ für $\sqrt{2\gamma'} = 0{,}63$. Der wirklich beobachtete Wert geht aus diesem Grenzwerte hervor durch Multiplikation mit 0,56. Dieser Faktor ist dem Werte σ gleichzusetzen. Aus der graphischen Darstellung zwischen σ und $x = \varkappa \cdot a$ entnimmt man für $\sigma = 0{,}56$ den Wert $x = 0{,}46$. Aus (22') wird $\varkappa = 0{,}148 \cdot 10^8$ für $\sqrt{2\gamma'} = 0{,}63$. Daraus berechnet man $a = \frac{x}{\varkappa} = 3{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die in der angegebenen Weise berechneten Werte von $1-g$ in ihrer Abhängigkeit von $\sqrt{2\gamma'}$ sind in Fig. 1 Kurve 2 eingetragen. Die Gerade stellt das Grenzgesetz für unendliche Verdünnung dar (Gleichung (21)).

Die Größe $1-g=1-\frac{\Delta p}{2cp}$ wurde nach den experimentellen Angaben berechnet und ist in ihrer Abhängigkeit von $\sqrt{2\gamma'}$ in der Fig. 2 Kurve 1 eingetragen.

§ 7. Aus Fig. 1 geht hervor, daß die theoretisch berechnete Kurve bis zu etwa 0,5 Mol

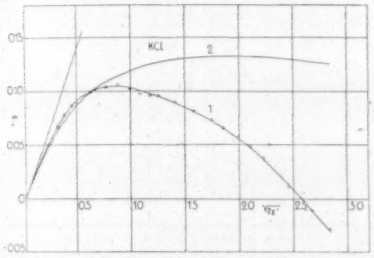


Fig. 1.

pro 1000 g Lösungsmittel nahezu mit den Beobachtungen zusammenfällt. Besonders wenn man die experimentellen Schwierigkeiten bei großen Verdünnungen berücksichtigt ist die Übereinstimmung eine recht gute. Die experimentell gefundene Kurve mündet in den Nullpunkt ein mit einer Tangente, welche sich der theoretisch berechneten gut anpaßt.

Auch hier bestätigt sich wie bei den Gefrierpunktserniedrigungsmessungen das Grenzgesetz für geringe Verdünnungen (Gleichung 21 u. 5), wonach die prozentualen Abweichungen vom klassischen Werte der Wurzel aus der Konzentration proportional sind.

Bei größeren Konzentrationen zeigt die experimentell gefundene Kurve ein Maximum und schneidet bei noch größeren Konzentrationen die Abszissenachse. Mit anderen Worten will das sagen, daß die Dampfdruckerniedrigung größer werden kann, als man nach der klassischen Theorie erwarten sollte. Die theoretische Kurve zeigt auch ein Maximum. Aber die Krümmung ist ganz schwach, so daß die Diskrepanz bei größeren Konzentrationen sehr auffällig ist. Diese eigentümlichen Verhältnisse bei den größeren Konzentrationen hat man durch die sogenannte Hydratation erklären wollen, d. h. durch eine Anlagerung der Moleküle des Lösungsmittels an die Ionen. Eine derartige Anlagerung wird nämlich verursachen, daß die Konzentration der Ionen größer erscheint als dies wirklich der Fall ist. Denn die Anzahl Ionen im Verhältnis zur gesamten Anzahl der freien Teilchen wird dann größer als wenn keine Anlagerung stattfindet.

In der Arbeit von Debye und Hückel (a. a. O.) finden sich als Schlußbemerkungen einige vorläufige Überlegungen, welche die Möglichkeit eröffnen die sogenannte Hydratation auf rein elektrischem Wege zu erklären, wenn man berücksichtigt, daß die Ionen Systeme polarisierbarer Ladungen sind.

In Fig. 2 sind einige Meßresultate von Smits[1]) über die Dampfdruckerniedrigungen

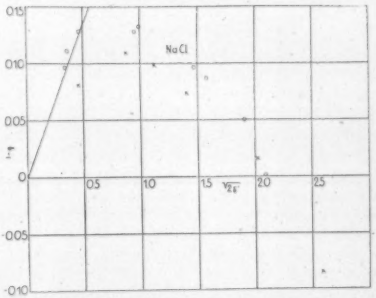


Fig. 2.

von $NaCl$ in Wasser eingezeichnet. Die eingezeichneten Kreuze und Kreise beziehen sich auf Messungen, welche mit zwei verschiedenen Manometern ausgeführt worden sind. Die Kreuze sind nach Messungen mit einem Rayleighschen Manometer berechnet und repräsentieren die besten Messungen. Die theoretische Tangente, welche das Grenzgesetz darstellt, ist auch hier eingezeichnet. Im übrigen ergibt sich auch in diesem Falle eine Abhängigkeit der prozentualen Abweichung $1-g$ von der Wurzel der Ionenkonzentration, wie das in Fig. 1 für KCl der Fall war.

II. Siedepunktserhöhung alkoholischer Lösungen.

§ 8. Für verdünnte Lösungen wird der Ausdruck des osmotischen Koeffizienten für alle in Betracht kommenden Erscheinungen (Gefrierpunktserniedrigung usw.) der gleiche und kommt durch Gleichung (20) und (21) zum Ausdruck. Nach (20) und (5) sind die prozentualen Abweichungen der Siedepunktserhöhungen vom

1) a. a. O.

klassischen Werte umgekehrt proportional der $^3/_2$ Potenz der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels bei kleinen Konzentrationen.

Um diese Aussage der Theorie zu prüfen, habe ich einige Siedepunktserhöhungsbestimmungen von möglichst verdünnten alkoholischen Lösungen ausgeführt. Lösungen von Lithiumchlorid in Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol mittels eines Dampfdruckdifferentialthermometers von Menzies[1]) wurden untersucht[2]). Die Dielektrizitätskonstanten von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol sind beim Siedepunkt extrapoliert nach Angaben von R. Abegg, W. Seitz, F. Ratz und L. Lange 22,2, 18,7 bzw. 8,4[3]).

Experimenteller Teil.

§ 9. Das Dampfdruckdifferentialthermometer von Menzies besteht aus einem unten umgebogenen Glasrohr (Fig. 3), mit Erweiterungen bei *a* und *b*. Das Thermometer wird teilweise mit Wasser gefüllt und vor dem Abschmelzen bei *c* durch Auskochen leer gemacht. Wegen Ungleichheit der Kapillarkräfte in der Kapillare (etwa 2 mm im Diameter) und im Gefäß *a* besteht, auch wenn die Temperatur in den zwei Gefäßen dieselbe ist, ein Höhenunterschied der zwei Menisken in *a* und *b*. Wird die Temperatur im Gefäß *a* größer als in *b*, so steigt die Flüssigkeit in der Kapillare wegen des Dampfdruckunterschiedes in den beiden Schenkeln. Aus dem durch den Dampfdruckunterschied hervorgerufenen Höhenunterschiede der Flüssigkeit in beiden Schenkeln ist der Temperaturunterschied bestimmt, wenn die mittlere Temperatur der beiden Gefäße bekannt ist.

Für jeden zehntel Grad C von 33° bis 101,9° C ist in der zitierten Arbeit (a. a. O.) die Temperaturänderung angegeben, welche einer Dampfdruckänderung von 1 mm Höhenunterschied des Wassers bei derselben Temperatur entspricht. Der Temperaturunterschied, welcher einem abgelesenen Höhenunterschied der zwei Menisken in *a* und *b* entspricht, ergibt sich dann als Produkt des aus der erwähnten Tabelle zu entnehmenden Reduktionsfaktors und des Höhenunterschiedes.

Fig. 3.

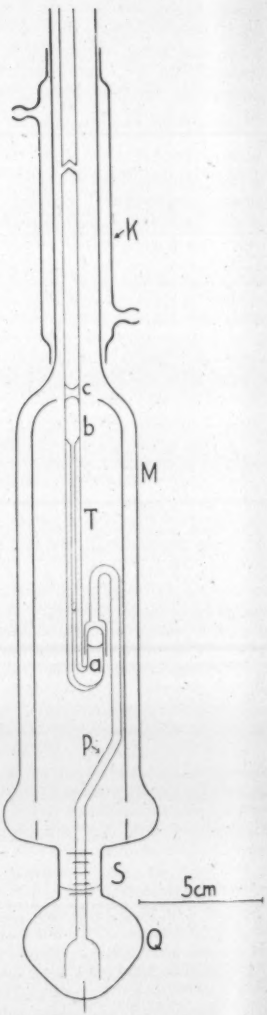


Fig. 4.

Bei 100° entspricht ein Höhenunterschied von 1 mm etwa 0,003° C.

Viele Fehlerquellen, welche sich bei einem Beckmann-Thermometer bemerkbar machen, fallen bei diesem Thermometer weg. Nähere

1) Journ. of the American Chem. Soc. **43**, 23, 1921.
2) In der vorläufigen Mitteilung wurde fehlerhaft angegeben, daß das Dampfdruckthermometer von Menzies und Wright herrührt. Die Siedepunktsmethode, welche für die später in dieser Notiz erwähnten Siedepunktsmessungen Verwendung fand, ist von Menzies und Wright angegeben (a. a. O.).
3) R. Abegg u. W. Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 246, 1899; F. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 94, 1896; L. Lange, Göttinger Diss., nicht veröffentlicht.

Angaben darüber findet man in der Veröffentlichung von Menzies.

§ 10. Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung zwischen Lösungsmittel und Lösung wurde in folgender Weise im wesentlichen nach dem Verfahren von Menzies und Wright[1]) ausgeführt. In einem Gefäß mit Kühler (Fig. 4) wird das Lösungsmittel zum Sieden gebracht und die Temperatur mittels eines Normalthermometers mit einer Genauigkeit von etwa $^1/_{10}{}^0$ C bestimmt. Das Normalthermometer wird entfernt, dann die Bunsenflamme und das Siedegefäß Q in kaltes Wasser eingetaucht. Sobald die Flüssigkeit nicht mehr siedet, aber ehe der Dampf kondensiert ist, wird das Volumen des Lösungsmittels durch Ablesen an der Teilung S bestimmt. Dadurch wird erreicht, daß die Flüssigkeitsmenge des Lösungsmittels, welche während des Siedens sich in der Lösung befindet, gemessen wird.

Das Differentialthermometer T mit der Pumpe P wird nun in der angegebenen Stellung befestigt. Wenn man das Lösungsmittel wieder zum Sieden bringt, wird die Flüssigkeit durch emporsteigende Luftblasen in der Pumpe mitgerissen, wodurch das Gefäß a von der Flüssigkeit überspült wird. Wenn das reine Lösungsmittel siedet, nehmen die zwei Gefäße die gleiche Temperatur an[2]).

Der Höhenunterschied wird dann beobachtet. Ein Gläschen mit der abgewogenen Menge des Salzes läßt man dann von oben her in das Lösungsmittel herabfallen. Nachdem das Salz aufgelöst ist, stellt sich das neue Gleichgewicht ein. Der Behälter a nimmt dann die höhere Temperatur der Lösung an. Da ein Belag von kondensiertem Lösungsmittel sich an der Oberfläche des Gefäßes b niederschlägt, nimmt dieses die Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels an. Die Temperatursteigerung kann man dann mittels der oben angegebenen Tabelle aus dem durch das zugesetzte Salz hervorgebrachten Höhenunterschied berechnen.

Die Meßresultate.

§ 11. Um die Anwendbarkeit des Thermometers von Menzies mit der des Beckmann-Thermometers zu vergleichen, wurden einige Messungen ausgeführt mit Benzil in Benzol. Bekanntlich wird Benzol als Lösungsmittel bei ebullioskopischen Bestimmungen von Molekulargewichten vielfach benutzt.

In Tabelle I sind die Resultate wiedergegeben.

In ganz entsprechender Weise wurden die übrigen Messungen, deren Resultate nur summarisch in den Tabellen II, III und IV wiedergegeben sind, ausgeführt.

Tabelle I.

Siedetemperatur des Lösungsmittels $t = 78{,}65^0$ bei 715,15 mm Hg[1]).
Vol. des Lösungsmittels bei t^0, $v = 36{,}05$ ccm.
Reduktionsfaktor bei $78{,}65^0$, $r = 0{,}00521$[2]).
Dichte des Lösungsmittels bei Siedetemperatur: $\varrho = 0{,}8149$,
Molekulargewicht des Salzes $M = 210{,}1$.

$$\gamma' = \frac{p \cdot 1000}{v \cdot \varrho \cdot M}$$

p. g Salz	Konz. in Mol. Salz p. 1000 g Lösungsmittel γ'	Druckunterschied in mm h	Reduktionsfaktor r	Siedepunktserhöhung $\Delta = r \cdot h$	$K = \frac{\Delta}{\gamma'}$
0,2141	0,0049	16,9	0,00520	0,0879	25,2
0,3712	0,0605	30,4	0,00516	0,1581	26,1
0,5366	0,0875	44,0	0,00519	0,2285	26,1

Beckmann gibt nach seinen Messungen $K = 25{,}7$ an. Die Übereinstimmung ist also eine recht gute. Menzies und Wright (a. a. O.) finden für K mit dem Differentialthermometer den Wert 26,3.

§ 12. In Tabelle II, III und IV sind die unter „$1 - g$ beobachtet" auf experimentellem Wege gefundenen prozentualen Abweichungen der Siedepunktserhöhungen von klassischem Werte bei verschiedenen Konzentrationen ($\sqrt{2\gamma'}$ gibt die Wurzel aus der Ionenkonzentration an) angegeben. $LiCl$ in den drei Alkoholen, CH_3OH, C_2H_5OH (99,8 pro ccm) und C_3H_7OH wurde untersucht. Die reinsten Präparate von Kahlbaum wurden verwendet.

Tabelle II.

$LiCl$ in CH_3OH.

$$D = 22{,}7, \quad 1 - g = \frac{\Delta - A}{\Delta}.$$

Siedepunktserhöhung nach der klassischen Theorie $\Delta = 0{,}86 \cdot 2\gamma'$[3]).

1) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 43. 2314, 1921.
2) Eine Überhitzung der Flüssigkeit wird durch einen im Boden des Gefäßes eingeschmolzenen Platinadraht verhindert.

1) Die Barometerablesungen sind auf 0° C reduziert.
2) Mittels dieses Reduktionsfaktors und des beobachteten Höhenunterschiedes h wurde in erster Näherung Δ berechnet. Dann läßt sich mit hinreichender Genauigkeit die mittlere Temperatur der zwei Gefäße des Differentialthermometers berechnen. Aus der früher angegebenen Tabelle in der Arbeit von Menzies und Wright entnimmt man dann die unter r in Tab. I angegebenen Werte des Reduktionsfaktors.
3) Die ebullioskopischen Konstanten wurden aus dem vor kurzem erschienenen Buche von P. Walden: „Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln" entnommen.

Beobachtete Siedepunktserhöhung $= \Delta$.
Siedetemp. d. Lösungsmittels bei 760 mm Hg 64,7°.
Dichte des Lösungsmittels bei Siedetemperatur
$\varrho = 0{,}7468$.

$\sqrt{2\gamma}$	$1-g$ beob.	$1-g$ ber.	$\sqrt{2\gamma}$	$1-g$ beob.	$1-g$ ber.
0,273	0,152	0,188	0,584	0,233	0,230
0,380	0,226	0,215	0,595	0,235	0,240
0,385	0,216	0,216	0,738	0,230	0,245
0,470	0,218	0,230	0,744	0,241	0,245
0,482	0,227	0,232	0,855	0,258	0,245
0,582	0,240	0,238	0,866	0,229	0,240
			0,873	0,238	0,246

Tabelle III.

LiCl in C_2H_5OH.

$D = 18{,}7$, $\Delta = 1{,}15 \cdot 2\gamma'$.
Siedetemp. d. Lösungsmittels bei 760 mm Hg 78,5°.
Dichte des Lösungsmittels bei Siedetemperatur
$\varrho = 0{,}7389$.

$\sqrt{2\gamma}$	$1-g$ beob.	$1-g$ ber.	$\sqrt{2\gamma}$	$1-g$ beob.	$1-g$ ber.
0,117	0,088	0,148	0,426	0,331	0,325
0,211	0,212	0,229	0,538	0,344	0,352
0,266	0,298	0,260	0,547	0,369	0,353
0,268	0,302	0,262	0,616	0,339	0,363
0,287	0,290	0,270	0,629	0,356	0,365
0,372	0,320	0,306	0,632	0,352	0,365

Tabelle IV.

LiCl in C_3H_7OH.

$D = 8{,}4$, $\Delta = 1{,}6 \cdot 2\gamma'$.
Siedetemp. d. Lösungsmittels bei 712 mm Hg 95,2°.
Dichte des Lösungsmittels bei Siedetemperatur
$\varrho = 0{,}745$.

$\sqrt{2\gamma}$	$1-g$ beob.	$1-g$ ber.
0,260	0,404	0,406
0,363	0,420	0,420
0,393	0,443	0,424

Diskussion der Meßresultate.

§ 13. In Fig. 5 sind die experimentell bestimmten Werte von $1-g$ in ihrer Abhängigkeit von $\sqrt{2\gamma'}$ eingetragen. Außerdem sind einige Meßresultate von Biltz[1]) von *LiCl* in Wasser und von *LiCl* in Äthylalkohol bei größeren Konzentrationen nach Messungen von Beckmann[2]), Landsberger[3]) und Turner und Bessett[4]) eingetragen (die Zeichen ▷◁ in der Figur). Die in der Figur eingezeichneten

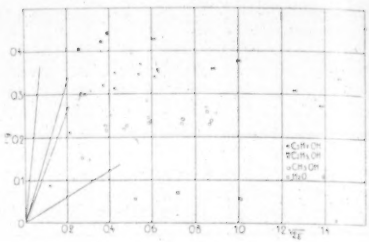


Fig. 5.

vier Geraden stellen das Grenzgesetz (21) für große Verdünnungen dar. Bei den Berechnungen sind die oben angegebenen Dielektrizitätskonstanten (in den Tabellen II, III und IV) für C_3H_7OH, C_2H_5OH und CH_3OH verwendet[1]). Die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei Siedetemperatur ist nach Angaben von Drude zu 58,1 extrapoliert. Der Einfluß der dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels auf die Abweichungen der Siedepunktserhöhung vom klassischen Werte kommt durch die verschiedenen Neigungen der vom Nullpunkt ausstrahlenden Geraden zum Ausdruck. Aus Fig. 5 geht hervor, daß es nicht möglich war, die Messungen bei genügend kleinen Konzentrationen auszuführen, um das Grenzgesetz für kleinere Konzentrationen genau zu prüfen.

Man kann jedoch, was die Messungen an Äthylalkohol und Methylalkohol als Lösungsmittel betrifft, sagen, daß den experimentell gefundenen Punkten sich Kurven anpassen lassen, welche mit den theoretisch berechneten Tangenten in den Nullpunkt des Koordinatensystems einmünden.

Es geht aus der graphischen Darstellung hervor, daß die Abweichungen vom klassischen Werte umso kleiner werden, je größer die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Lösungsmittels ist (die Dielektrizitätskonstanten steigen von 8,4 bei Prophylalkohol, bis 58 bei Wasser), entsprechend dem Umstande, daß der Einfluß der gegenseitigen Kräfte desto kleiner ist, je größer die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Lösungsmittels ist. Oder näher angegeben; der Theorie nach sollten die prozentualen Abweichungen der Siedepunktserhöhungen für geringe Konzentrationen vom klassischen Werte umgekehrt proportional der $^3/_2$ Potenz der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sein.

§ 14. Die Proportionalität von $1-g$ mit der Wurzel aus der Konzentration ist nach der Theorie ein Grenzgesetz, das umso besser gelten

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 184, 1902.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 453, 1890.
3) Berl. Ber. **31**, 470, 1898.
4) Journ. Chem. Soc. **105**, 1777, 1914.

1) Literaturangaben siehe § 8.

sollte, je kleiner die Konzentration ist; bei endlichen Konzentrationen muß man nach der Theorie eine Abweichung der Größe $1-g$ von der linearen Abhängigkeit von $\sqrt{2\gamma'}$ erwarten.

Der Einfluß der Ionengröße macht sich nämlich um so mehr merkbar, je kleiner die charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ wird. Dieser Einfluß wird durch die Funktion $\sigma(\varkappa a)$ in Gl. (20) gemessen. Wie diese Funktion und $1-g$ nach (20) bei verschiedenen Konzentrationen berechnet wird, ist früher angegeben. Es soll deshalb hier nur mitgeteilt werden, welche experimentellen Angaben der Berechnung des mittleren Durchmessers der Ionen Li und Cl in den drei Alkoholen zugrunde liegen. Zur Bestimmung der Größe a sind aus Fig. 5 oder Fig. 6 die in Tabelle V angegebenen Punkte entnommen. Außerdem sind in der Tabelle auch die berechneten Werte von a angegeben.

Tabelle V.

	$1-g$	$\sqrt{2\gamma'}$	$a \cdot 10^8$ cm [1]
CH_3OH	0,240	0,59	5,40
C_2H_5OH	0,350	0,63	3,96
C_3H_7OH	0,444	0,40	7,32

Da die berechneten Werte von $1-g$ sich nur über ein Gebiet kleiner Konzentrationen erstrecken, konnte mit genügender Genauigkeit für Anzahl gelöster Moleküle in Kubikzentimeter in Gleichung (20) gemäß

$$n = \frac{N}{1000}\varrho\gamma'$$

eingesetzt werden. N bedeutet die Loschmidtsche Zahl und ϱ die Dichte der Lösung. Mit großer Annäherung konnte bei den hier in Betracht kommenden verdünnten Lösungen ϱ mit der Dichte des reinen Lösungsmittels ersetzt werden.

In der dritten Kolonne in Tabelle II, III und IV stehen die nach Gleichung (20) berechneten Werte von $1-g$. Die in Fig. 6 eingezeichneten Kurven stellen die berechneten Werte von $1-g$ in ihrer Abhängigkeit von $\sqrt{2\gamma'}$ graphisch dar. Außerdem sind die beobachteten Werte von $1-g$ eingezeichnet. Die vom Nullpunkt ausstrahlenden Geraden stellen wie früher das Grenzgesetz für unendliche Verdünnungen dar. Aus der graphischen Darstellung geht hervor, daß die berechneten Kurven sich den Beobachtungen anpassen.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß $1-g$ sowohl für $LiCl$ in C_2H_5OH wie in H_2O ein

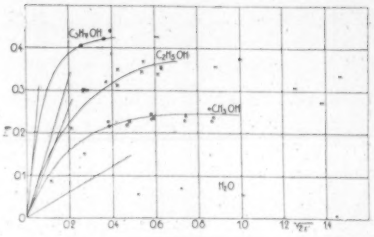


Fig. 6.

Maximum erreicht und dann für größere Konzentrationen kleiner wird. Es zeigt sich also, daß sich eine der sogenannten Hydratation ähnliche Erscheinung auch in jenem Falle bemerkbar macht.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an die Theorie der starken Elektrolyte von Debye wurde der osmotische Koeffizient entwickelt, welcher sich auf die Abweichungen der Dampfdruckerniedrigung vom klassischen Werte auch bei größeren Konzentrationen bezieht. 2. Einige Meßresultate von Frazer, Lovelace, Sease und Smits über Dampfdruckmessungen wäßriger Lösungen wurden verwendet, um den experimentell bestimmten und den nach der Theorie berechneten osmotischen Koeffizienten in der Abhängigkeit von der Konzentration zu vergleichen. 3. Es wurden einige Siedepunktsmessungen von verdünnten alkoholischen Lösungen mit einem Differentialthermometer ausgeführt, um den Einfluß der dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels auf den Abweichungen von der klassischen Theorie zu untersuchen. 4. Sowohl die unter 2. wie unter 3. angegebenen Meßresultate lassen sich durch die Theorie erklären, wenn man verdünnte Lösungen in Betracht zieht. Bei großen Konzentrationen tritt die sogenannte Hydratation auf, welche nicht eine quantitative Fassung in der bisherigen Theorie bekommen hat. Dadurch wird die Diskrepanz zwischen der bisherigen Theorie und den experimentellen Ergebnissen verständlich.

Der experimentelle Teil wurde letzten Herbst im Physikalischen Institut der eidgen.-techn. Hochschule in Zürich ausgeführt.

Für das Interesse, welches Herr Prof. Debye dieser Arbeit erwiesen hat, bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

Christiania, 14. Juni 1924.

(Eingegangen 20. September 1924.)

1) Die großen Werte für a in CH_3OH und C_3H_7OH erscheinen auffällig; doch erscheint es verfrüht, daran jetzt schon Schlüsse knüpfen zu wollen.

Die Oberflächenspannung verdünnter Elektrolytlösungen.

Von Carl Wagner.

Von A. Heydweiller und seinen Schülern[1]) ist die Oberflächenspannung einer Reihe von wäßrigen Lösungen anorganischer Salze untersucht worden. Es wurde gefunden, daß die Oberflächenspannung aller untersuchten Lösungen stets größer als die des reinen Wassers ist, und zwar bei gleichen Konzentrationen auch stets von etwa derselben Größe. Heydweiller schloß daraus, daß dies wahrscheinlich von der allen Elektrolyten gemeinsamen elektrostatischen Ladung der Ionen herrühre. Er führt auch eine Überschlagsrechnung aus, indem er, analog wie später J. Ch. Ghosh[2]), sich die Ionen gitterförmig angeordnet denkt, und dann die durch die interionischen elektrostatischen Kräfte bedingte Zusatzoberflächenspannung der Elektrolytlösung berechnet, die sich auch von der Größenordnung der experimentell gefundenen ergibt.

Die von Heydweiller angenommenen Kräfte spielen zweifellos eine gewisse Rolle. Noch wesentlicher aber ist, daß eine elektrostatische Ladung (ein Ion) in einem Medium von großer Dielektrizitätskonstante (Wasser) von der Grenzfläche gegen ein Medium von kleiner Dielektrizitätskonstante (Luft) abgestoßen wird. Diese abstoßende Kraft bedingt nun eine Verkleinerung der Elektrolytkonzentration an der Grenzfläche gegenüber dem Inneren der Lösung. Kennt man die potentielle Energie eines Ions $\chi(x)$ als Funktion des Abstandes x von der Grenzfläche (die potentielle Energie im Inneren der Lösung gleich null gesetzt), so ist die Verarmung an der Grenzfläche mit umgekehrtem Vorzeichen, d. h. die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge a gegeben durch den Ausdruck[3]):

$$a = c \cdot \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\chi(x)}{kT}} - 1 \right) dx. \qquad (1)$$

Es bedeutet c die Konzentration im Innern der Lösung, T die absolute Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante. Hat man aber die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge berechnet, so führt die Anwendung der Gibbsschen Adsorptionsgleichung:[4])

$$a = -c \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial P}$$

(σ die Oberflächenspannung der Lösung, P ihr osmotischer Druck) zu einer Formel für die Erhöhung der Oberflächenspannung ($\Delta\sigma$):

$$\Delta\sigma = \int_0^c \left(-\frac{a}{c} \right) \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial c} \right) dc. \qquad (2)$$

Zur näheren Berechnung der Funktion $\chi(x)$ sei zunächst ein einzelnes Ion betrachtet, und die übrigen Ionen (die Ionenatmosphäre) unendlich weit entfernt gedacht. Befindet sich eine Punktladung von der Größe ε in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante D_1 im Abstande x von der ebenen Grenzfläche gegen ein Medium mit der Dielektrizitätskonstante D_2, so kann man sich für das innerhalb des ersten Dielektrikums liegende Feld die scheinbare Flächenladung der Grenzfläche ersetzt denken durch eine Punktladung von der Größe:

$$\varepsilon \cdot \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2}$$

im Abstande x hinter der Grenzfläche[1]). Dann ist die abstoßende Kraft auf die Ladung gleich:

$$\frac{\varepsilon^2}{4x^2 D_1} \cdot \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2}$$

und die potentielle Energie gegenüber dem Inneren des ersten Dielektrikums gleich:

$$\frac{\varepsilon^2}{4xD_1} \cdot \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2}. \qquad (3)$$

Versucht man diesen Ausdruck in die Gl. (1) einzusetzen, so erhält man für a (und dementsprechend auch für $\Delta\sigma$) einen unendlich großen Wert. Dies rührt daher, daß der in (3) für $\chi(x)$ gegebene Ausdruck nur sehr langsam (umgekehrt proportional der ersten Potenz) mit wachsendem x abnimmt. Durch die ausgleichende Wirkung der umgebenden anderen Ionen nimmt jedoch $\chi(x)$ wesentlich rascher ab. Die nähere Berücksichtigung der Ionenatmosphäre stützt sich auf die Arbeit von P. Debye und E. Hückel[2]) über die Berücksichtigung der interionischen Kräfte in Elektrolytlösungen.

Es werde ein beliebiges Ion eines einwertigen Elektrolyten (nur solche sollen zunächst betrachtet werden) herausgegriffen, dessen Abstand von der Grenzfläche Wasser/Luft gleich x sei. Es sei ferner ξ die Entfernung von dem herausgegriffenen Ion in Richtung des Lotes auf die Grenzfläche und λ die Entfernung von diesem Lot (Zylinderkoordinaten). An einem beliebigen

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. (4) **33**, 145, 1910.
2) J. Ch. Ghosh, Zeitschr. f. physikal. Chem. **98**, 211, 1921.
3) A. Eucken, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 6, 1922; K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. physikal. Chem. **107**, 74, 1923.
4) H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 64. Leipzig 1922.

1) M. Abraham u. A. Föppl, Theorie der Elektrizität I, S. 114, 1921.
2) P. Debye u. E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

Punkt innerhalb des Wassers ξ, λ, dessen Abstand von der Grenzfläche also $x - \xi$ beträgt, ist die Konzentration von Kationen und Anionen gemäß dem Boltzmannschen Prinzip gegeben zu:

$$c \cdot e^{-\frac{\chi(x-\xi)}{kT}},$$

falls an diesem Punkte der zeitliche Mittelwert des elektrischen Potentials gleich null ist. Herrscht aber im zeitlichen Mittel das Potential ψ, dann ist die Konzentration der Kationen gleich:

$$c \cdot e^{-\frac{\chi(x-\xi)}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}},$$

die der Anionen gleich:

$$c \cdot e^{-\frac{\chi(x-)}{kT}} \cdot e^{\frac{\varepsilon\psi}{kT}}.$$

Nach der Poissonschen Gleichung muß aber gelten:

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varrho}{D_1}.$$

Die räumliche Dichte der freien elektrischen Ladung ϱ ist aber durch die Differenz der Konzentrationen von Kationen und Anionen gegeben zu (N die Avogadrosche Zahl):

$$\varrho = N \cdot \varepsilon \cdot \left[c \cdot e^{-\frac{\chi(x-\xi)}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}} - c \cdot e^{-\frac{\chi(x-\xi)}{kT}} \cdot e^{\frac{\varepsilon\psi}{kT}} \right] \sim -2Nc \cdot \frac{\varepsilon^2\psi}{kT} \cdot e^{-\frac{\chi(x-\xi)}{kT}}.$$

Somit gilt für ψ die Differentialgleichung:

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2} + \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\lambda \frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\right) = \varkappa^2 \cdot \psi \cdot e^{-\frac{\chi(x-\xi)}{kT}}. \tag{4}$$

Darin ist:

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi N\varepsilon^2}{D_1 kT} \cdot c.$$

Für die Grenzbedingungen in der Nähe des betrachteten Ions (also an der Stelle $\xi = 0$, $\lambda = 0$) sei auf das von Debye und Hückel[1]) Gesagte verwiesen. Für die Festlegung der Grenzbedingungen an der Grenzfläche ($\xi = x$) sei eine kleine, im Resultat vollkommen belanglose Vernachlässigung eingeführt: Es war erwähnt worden, daß jeder wahren Ladung ε diesseits der Grenzfläche eine scheinbare Ladung $\varepsilon \cdot \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2}$ jenseits der Grenzfläche entspricht. Da aber $\frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} = \frac{80}{82}$ ist, kann näherungsweise $\frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2}$ gleich 1 gesetzt werden, so daß also jeder wahren Ladung im Wasser eine scheinbare Ladung von gleicher Größe hinter der Grenzfläche entspricht; das heißt aber:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right)_{\xi=x} = 0.$$

Zur Lösung der Gleichung (4) wurde näherungsweise $e^{-\frac{\chi(x-\xi)}{kT}}$ konstant gleich $e^{-\frac{\chi(x)}{kT}}$ angenommen, was für die beabsichtigte Rechnung genügt. Es ergibt sich dann als die Lösung von (4):

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D_1} \cdot \frac{e^{\varkappa' a}}{1 + \varkappa' a} \cdot \left\{ \frac{e^{-\varkappa'\sqrt{\lambda^2+\xi^2}}}{\sqrt{\lambda^2+\xi^2}} + \frac{e^{-\varkappa'\sqrt{\lambda^2+(\xi-2x)^2}}}{\sqrt{\lambda^2+(\xi-2x)^2}} \right\}.$$

In dieser Gleichung ist a eine die Größe des Ions messende Länge, die in den folgenden Gleichungen als klein gegen x vorausgesetzt wird, und $\varkappa'$ ist zur Abkürzung für $\varkappa \cdot e^{-\frac{\chi(x)}{2kT}}$ gesetzt worden. Die potentielle Energie eines Ions vom Radius a ist sodann gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2}\varepsilon \cdot \psi_{(\xi^2+\lambda^2=a^2)} &= \frac{\varepsilon^2}{2aD_1} + \\ + \frac{\varepsilon^2}{4D_1 x} \cdot \frac{e^{\varkappa' a}}{1+\varkappa' a} \cdot e^{-2\varkappa' x} &- \frac{\varepsilon^2}{2D_1} \frac{\varkappa'}{1+\varkappa' a} \cdot \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

Im Inneren der Lösung ($x = \infty$) ist die potentielle Energie gleich:

$$\frac{\varepsilon^2}{2aD_1} - \frac{\varepsilon^2}{2D_1} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}. \tag{5b}$$

$\chi(x)$, die potentielle Energie eines Ions gegenüber dem Inneren der Lösung, ist somit gleich der Differenz:

$$\left.\begin{aligned} \chi(x) = \frac{\varepsilon^2}{4D_1 x} \cdot \frac{e^{\varkappa' a}}{1+\varkappa' a} \cdot e^{-2\varkappa' x} \\ + \frac{\varepsilon^2}{2D_1}\left(\frac{\varkappa}{1+\varkappa a} - \frac{\varkappa'}{1+\varkappa' a}\right). \end{aligned}\right| \tag{6}$$

Dieses Resultat wurde allerdings nur dadurch erhalten, daß in der Gleichung (4) der Faktor $e^{-\frac{\chi(x-\xi)}{kT}}$ näherungsweise konstant gleich $e^{-\frac{\chi(x)}{kT}}$ gesetzt wurde. Wie man aus einer von Debye[1]) angegebenen Formel ableiten kann, ist das substraktive Glied $\frac{\varepsilon^2}{2D_1} \cdot \frac{\varkappa'}{1+\varkappa' a}$ in Gleichung (5a) von dieser Näherungsannahme unabhängig. Im übrigen ist die Näherung in der Nähe der Grenzfläche sehr grob; dort aber ist die potentielle Energie nur wenig abhängig von der Wirkung der Ionenatmosphäre. Für größere

1) P. Debye u. E. Hückel, l. c., S. 192.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **24**, 334, 1923.

Entfernungen x von der Grenzfläche ist aber die Näherung:

$$e^{-\frac{\chi(x-\xi)}{kT}} \sim e^{-\frac{\chi(x)}{kT}}$$

einigermaßen genügend, sofern $\varkappa$ nicht zu groß ist. Die Länge $\frac{1}{\varkappa}$, auf der die elektrische Dichte der Ionenatmosphäre an einer geladenen Fläche auf den $e$ten Teil abnimmt[1]), muß groß sein gegenüber der Entfernung $\frac{\varepsilon^2}{4D_1kT}$ von der Grenzfläche, in der die Ionendichte (bei großer Verdünnung) gerade den $e$ten Teil der Dichte im Innern der Lösung beträgt. Für einwertige

für KCl aus Gefrierpunktserniedrigungen berechnet; übrigens hängt das Resultat beinahe gar nicht von dem speziellen Wert für a ab. Ferner wurden noch die Werte $\Delta\alpha = \frac{100 \cdot \Delta\sigma}{\gamma \cdot \sigma_0}$ (γ die Konzentration in Mol pro Liter, σ_0 die Oberflächenspannung des reinen Wassers gleich 72,8) berechnet und diese mit den entsprechenden Messungen Heydweillers verglichen. Für $\frac{\partial P}{\partial c}$ wurde nach Debye und Hückel gesetzt:

$$\frac{\partial P}{\partial c} = 2RT \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{4D_1kT} \cdot \frac{1}{(1+\varkappa a)^2}\right).$$

Berechnete Werte			Gemessene Werte									
			$NaCl$		KCl		NH_4Cl		$NaNO_3$		KNO_3	
γ	$\Delta\sigma$	$\Delta\alpha$	γ	$\Delta\alpha$	γ	$\Delta\alpha$	γ	$\Delta\alpha$	γ	$\Delta\alpha$	γ	$\Delta\alpha$
0,01	0,022	3,00							0,013	3,06	0,016	2,31
0,02	0,040	2,73	0,020	2,61	0,031	2,39	0,026	2,56	0,017	2,55	0,029	2,06
0,05	0,086	2,37	0,059	2,33	0,052	2,38	0,030	2,33	0,057	2,19		
0,10	0,153	2,10	0,093	2,30	0,093	2,37	0,107	2,14	0,120	2,04		

Anionen mit der Ladung $(-\varepsilon)$ gilt der gleiche Ausdruck für $\chi(x)$ wie für die Kationen.

Für Lösungen mit mehrwertigen Elektrolyten gelten im Prinzip die gleichen Betrachtungen. An Stelle der Differentialgleichung (4) tritt die allgemeine Differentialgleichung:

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varepsilon}{D_1}\sum_i n_i z_i e^{-z_i\frac{\varepsilon\psi}{kT}} \cdot e^{-\frac{\chi_i(x-\xi)}{kT}} \sim \left[\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_1kT}\sum_i n_i z_i^2 \cdot e^{-\frac{\chi_i(x-\xi)}{kT}}\right]\psi - \frac{4\pi\varepsilon}{D_1}\sum_i n_i z_i e^{-\frac{\chi_i(x-\xi)}{kT}}, \quad (7)$$

in der n_i die Zahl der Ionen der $i$ten Sorte in der Volumeinheit, z_i ihre Wertigkeit und χ_i ihre potentielle Energie als Funktion des Abstandes von der Grenzfläche. Eine befriedigende Lösung dieser Differentialgleichung konnte nicht gefunden werden, wenigstens nicht für Konzentrationen, bei denen eine Änderung der Oberflächenspannung meßbar ist.

Der Ausdruck (6) wurde nun zu einer Auswertung der Formeln (1) und (2) benutzt. $\chi(x)$ wurde durch sukzessive Näherung berechnet, die Integrationen wurden numerisch ausgeführt, zum Teil auch durch Reihenentwicklung und gliedweise Integration. T wurde gleich 291 gesetzt, entsprechend 18° C, a gleich $3{,}76 \cdot 10^{-8}$; dieser Wert wurde von Debye und Hückel

1) P. Debye u. E. Hückel, l. c. S. 191.

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten $\Delta\alpha$ in bezug auf Größe und Konzentrationsabhängigkeit ist befriedigend, besonders wenn man bedenkt, daß den gemessenen Werten keine allzu große Genauigkeit zukommt. Nur die Zahlen für die Lithiumsalze fallen heraus:

γ	Salz	$\Delta\alpha$
0,033	$LiCl$	3,78
0,084	$LiCl$	3,60
0,098	$LiNO_3$	2,63

Die gemessenen Werte liegen hier erheblich über den berechneten. Bei allen anderen Salzen bewähren sich jedoch die gemachten Annahmen, insbesondere die Deutung auf Grund unspezifischer elektrostatischer Kräfte. Spezifische Kräfte brauchen vor allem deshalb nicht berücksichtigt zu werden, weil in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche überhaupt kaum Ionen sind, mit wachsender Entfernung diese Kräfte aber sehr rasch abfallen. Lediglich wenn diese Kräfte eine besondere Größe erreichen, ist ihr Einfluß bemerkbar, wie z. B. bei den Lithiumionen. Hier erweist sich die Annahme, daß bis unmittelbar an die Grenzfläche die gewöhnlichen Abstoßungsgesetze einer Punktladung gültig seien, als ungenügend. Auch aus anderen Messungen (z. B. Gefrierpunktserniedrigungen) kann man schließen, daß der Radius der Wirkungssphäre des Lithiumions besonders groß ist.

Für einzweiwertige und zweizweiwertige Elektrolyte wurden nur einige Überschlagsrechnungen gemacht. Die wenigen gemessenen

Werte liegen innerhalb der durch diese Überschlagsrechnungen festgestellten Grenzen.

Zusammenfassung.

Auf Grund der elektrostatischen Kräfte, denen eine Ladung in der Nähe der Grenzfläche zweier Dielektrika unterliegt, wurde die Konzentrationsänderung in der Oberfläche einer Elektrolytlösung und daraus die Erhöhung der Oberflächenspannung des Wassers durch Elektrolytzusatz berechnet und mit der Beobachtung in Größe und Konzentrationsabhängigkeit in Einklang gefunden.

Herrn Professor Debye bin ich für die freundliche Durchsicht dieser Arbeit und verschiedene ergänzende Bemerkungen zu großem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut, 23. Juli 1924.

(Eingegangen 30. September 1924.)

Zur Theorie des Funkenspektrums des Aluminiums.

Von Felix Joachim v. Wiśniewski.

I.

In den früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten habe ich eine Theorie des Lithiums und des Heliums entwickelt. Hier werde ich die damals erhaltenen Resultate erweitern und auf das Spektrum des zweifach ionisierten Aluminiums Al_{III} anwenden.

Wie aus den oben zitierten Arbeiten folgt, können wir dem Korrektionsgliede σ der Serienterme folgenden allgemeinen Ausdruck zuschreiben:

$$\sigma = a \cdot \frac{[3\cos^2\omega - 1]}{[n_2 - n_2]^3},$$

wo a eine Konstante ist, die von der Struktur des Rumpfes abhängt.

Wenn das den Serienterm bestimmende Elektron sich weit vom Rumpfe auf einer Ebene bewegt, so wissen wir aus einer der früher veröffentlichten Arbeiten, daß:

$$\overline{\cos^2\omega} = \tfrac{1}{2}$$

und

$$(\alpha) \qquad \sigma = \frac{a}{2}\,\frac{1}{[n_2 - n_1]^3},$$

wo $(n_2 - n_1) = 1, 2, 3 \cdots$

Jetzt werde ich zeigen, daß die Korrektionsterme σ, die als Mittelwerte aus den numerischen von F. Paschen[1]) für das Al_{III} bestimmten Werten berechnet sind, in Übereinstimmung mit der Formel (α) stehen für Terme, die durch ein Elektron verursacht sind, welches sich weit vom Rumpfe bewegt.

In der untenstehenden Tabelle fassen wir die Mittelwerte der Korrektionsglieder σ der Terme d, f, f_1, f_2, f_3 aus den numerischen von F. Paschen berechneten Werten zusammen:

Al_{III}

	d	f	f_1	f_2	f_3
σ	$-0{,}075$	$-0{,}0065$	$-0{,}0028$	$-0{,}0015$	$-0{,}00017$

Wie leicht zu bemerken ist, verhalten sich die Korrektionsglieder σ_f; σ_{f_1}; σ_{f_2} zueinander wie folgt:

$$\sigma_f : \sigma_{f_1} : \sigma_{f_2} = \left(\frac{1}{3}\right)^2 : \left(\frac{1}{4}\right)^3 : \left(\frac{1}{5}\right)^3,$$

woraus wir auf die Gültigkeit der Formel (α) schließen.

Die Konstante a berechnet aus dem numerischen Werte von σ_f ist:

$$a = 0{,}351,$$

so daß:

$$(\alpha') \qquad \sigma = \frac{0{,}1755}{[n_2 - n_1]^3},$$

wo für den f-Term $(n_2 - n_1) = -3$; für den f_1-Term $(n_2 - n_1) = -4$, und für den f_2-Term $(n_2 - n_1) = -5$ zu setzen ist.

In der untenstehenden Tabelle sind die nach der Formel (α') berechneten Werte von σ und die empirisch bekannten zum Vergleich zusammengestellt:

	f	f_1	f_2	f_3
$(n_1 - n_1)$	-3	-4	-5	-10
σ-Theorie	$-0{,}0065$	$-0{,}00274$	$-0{,}0014$	$-0{,}00017$
σ-Exper.	$-0{,}0065$	$-0{,}0028$	$-0{,}0015$	$-0{,}00015$

II.

Jetzt gehen wir über zur Bestimmung des numerischen Wertes von a auf Grund einer Theorie des Rumpfes eines zweifach ionisierten Aluminiumatoms.

Wir nehmen an, daß der Rumpf aus mehreren konzentrischen Elektronenkreisringen (i) gebaut ist, deren Radien gleich a_i gesetzt werden.

Im Zentrum dieser Kreisringe befindet sich der Kern von der Ladung Ze (Z = Atomnummer).

Wenn wir weiter mit ϱ den Abstand des äußeren Elektrons vom Kerne bezeichnen, so haben wir für den Ausdruck des Abstandes r_i des äußeren Elektrons von einem Elektron des Ringes (i):

$$r_i = \varrho\left[1 - 2\frac{a_i}{\varrho}\cos\overline{\omega} + \frac{a_i^2}{\varrho^2}\right]^{1/2},$$

1) F. Paschen, Die Funkenspektren des Aluminiums, Ann. d. Phys. 71, 142, 1923.

wo $\bar{\omega}$ den Winkel zwischen ϱ und der Geraden, die den Kern mit dem Elektron des Ringes (i) verbindet, bezeichnet.

Für $\frac{1}{r_i}$ haben wir also:

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{\varrho}\left[1 - 2\frac{a_i}{\varrho}\cos\bar{\omega} + \frac{a_i^2}{\varrho^2}\right]^{-1/2},$$

woraus durch Reihenentwicklung:

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{\varrho} + \frac{a_i}{\varrho^2}\cos\bar{\omega} + \frac{1}{2}\frac{a_i^2}{\varrho^3}[3\cos^2\omega - 1]$$

und durchschnittlich:

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{2}\frac{a_i^2}{\varrho^3}[3\overline{\cos^2\bar{\omega}} - 1],$$

da im Mittel:

$$\cos\bar{\omega} = 0.$$

Die potentielle Energie des äußeren Elektrons in bezug auf den Elektronenring (i) ist dann:

$$\Sigma'\frac{e^2}{r_i} = p_i\frac{e^2}{\varrho} + \frac{1}{2}\frac{p_i e^2 \cdot a_i^2}{\varrho^3}[3\overline{\cos^2\bar{\omega}} - 1],$$

wo p_i die Zahl der Elektronen auf dem Ringe (i) und Σ' die Summation über alle p_i-Elektronen des $i$ten Ringes bezeichnet.

Wenn die Zahl der Elektronen im Rumpfe gleich $p = \sum_i p_i$ ist, so haben wir für die potentielle Energie U des äußeren Elektrons und des Rumpfes (Kern und Elektronenringe):

$$U = \sum_i\Sigma'\frac{e^2}{r} - \frac{Ze^2}{\varrho} = -\frac{e^2(Z-p)}{\varrho} + \frac{1}{2}\cdot\frac{\sum_i e^2[3\cos^2\omega - 1]p_i a_i^2}{\varrho^3}.$$

Wenn wir als Koordinaten des äußeren Elektrons im Bezugsysteme, das mit dem Kerne fest verbunden ist, Polarkoordinaten wählen, so haben wir für den Ausdruck der kinetischen Energie T des äußeren Elektrons:

$$T = \frac{m}{2}[\dot{\varrho}^2 + \varrho^2\dot{\Theta}^2 + \varrho^2\cos^2\Theta\cdot\dot{\varphi}^2],$$

wo m die träge Masse des Elektrons bezeichnet.

Da hier die Hamiltonsche Funktion H der Energiegleichung des Problems:

$$H = T + U = h_0 \quad (h_0 = \text{totale Energie})$$

gleich ist, so haben wir für den Ausdruck von H durch Einführung der Impulse:

$$p_\varrho = \frac{\partial T}{\partial\dot{\varrho}} = m\dot{\varrho}; \quad p_\Theta = \frac{\partial T}{\partial\dot{\Theta}} = m\varrho^2\dot{\Theta};$$

$$p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial\dot{\varphi}} = m\varrho^2\cos^2\Theta\,\dot{\varphi},$$

$$H = \frac{p_\varrho^2}{2m} + \frac{p_\Theta^2}{2m\varrho^2} + \frac{p_\varphi^2}{2m\varrho^2\cos^2\Theta} - \frac{e^2(Z-p)}{\varrho} + \frac{1}{2}\cdot\frac{\sum_i e^2\cdot[3\overline{\cos^2\bar{\omega}} - 1]p_i a_i^2}{\varrho^3} = h_0.$$

Durch Separation der Veränderlichen in der Gleichung $H = h_0$ erhalten wir folgende Ausdrücke für die Impulse:

$$p_\varphi = A; \quad p_\Theta = \sqrt{a^2 - \frac{A^2}{\cos^2\Theta}},$$

$$p_\varrho = \sqrt{2mh_0 + \frac{2me^2(Z-p)}{\varrho} - \frac{a^2}{\varrho^2} - \frac{me^2\cdot\sum_i p_i a_i^2[3\overline{\cos^2\bar{\omega}} - 1]}{\varrho^3}}.$$

Die Anwendung der Quantenbedingungen:

$$n\cdot h = \oint p_\varrho\, d\varrho; \quad n_1 h = \oint p_\varphi\, d\varphi;$$

$$n_2 h = \oint p_\Theta\cdot d\Theta$$

führt in bekannter Weise zu folgendem Ausdrucke der totalen Energie h_0:

$$h_0 = -\frac{(Z-p)^2\cdot N\cdot h}{[n + n_2 - n_1 + \sigma]^2},$$

wo N die Rydbergsche Konstante ist und σ das Korrektionsglied bezeichnet.

Für σ haben wir:

$$\sigma = \frac{8\pi^4\cdot m^2\cdot e^4}{h^2}(Z-p)\cdot\frac{\sum_i p_i a_i^2\cdot[3\overline{\cos^2\omega} - 1]}{(n_2 - n_1)^3},$$

wenn wir:

$$a_i = \alpha_i\frac{h^2}{4\pi^2\cdot m\cdot e^2}; \quad \overline{\cos^2\omega} = \frac{1}{2}$$

setzen, so erhalten wir für σ:

$$\sigma = \frac{Z-p}{4}\cdot\frac{\sum_i p_i\cdot a_i^2}{[n_2 - n_1]^3},$$

woraus für die Konstante a:

$$(D) \qquad a = \frac{Z-p}{2}\cdot\sum_i p_i a_i^2.$$

Bei der Berechnung von α_i werden wir bei Berücksichtigung des gegenseitigen Einflusses

von Kreisringen den von A. Sommerfeld[1]) vorgeschlagenen Weg anwenden.

Wenn wir die Ringe also in derselben Ebene liegend annehmen, so haben wir nach Herrn A. Sommerfeld für die potentielle Energie U_k[1]) eines Elektrons des $k$ten Ringes in bezug auf den Kern und die Elektronen der anderen Ringe:

$$U_k = -\frac{e^2 \cdot Z_k}{a_k} + \frac{e^2}{4} \sum_{i<k} p_i \frac{a_i^2}{a_k^3} + \frac{e^2}{4} \sum_{i>k} p_i \frac{a_k^2}{a_i^3},$$

wo:

$$Z_k = Z - \sum_{i}^{k-1} p_i - s_k,$$

$$S_k = \frac{1}{4} \sum_{1}^{k-1} \frac{1}{\sin \frac{\pi \cdot l}{k}}.$$

Da in der Kreisbewegung die Zentrifugalkraft $m a_k \bar{\omega}_k^2$ ($\bar{\omega}_k$-Winkelgeschwindigkeit des Elektrons im $k$ten Ringe) eines Elektrons gleich der Kraft sein muß, die auf das Elektron wirkt, so haben wir:

$$m a_k \bar{\omega}_k^2 = \frac{\partial U_k}{\partial a_k}$$

und durch Ausführung der Differentiation:

$$(A) \quad \left| \begin{array}{l} m a_k \bar{\omega}_k^2 = \dfrac{e^2 \cdot Z_k}{a_k^2} - \dfrac{3}{4} e^2 \sum_{i<k} p_i \dfrac{a_i^2}{a_k^4} + \\ \qquad + \dfrac{e^2}{2} \sum_{i>k} p_i \dfrac{a_k}{a_i^3}. \end{array} \right.$$

Da anderseits die Quantentheorie fordert, daß:

$$(B) \quad m a_k^2 \bar{\omega}_k = \frac{\lambda_k h}{2\pi} \quad (\lambda_k = 1, 2, 3 \cdots),$$

so erhalten wir durch Elimination von $\bar{\omega}_k$ aus (A) und (B):

$$m \cdot e^2 \cdot Z_k \cdot a_k \left[1 - \frac{3}{4} \frac{\sum_{i<k} p_i \left(\frac{a_i}{a_k}\right)^2}{Z_k} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2} \frac{\sum_{i>k} p_i \left(\frac{a_k}{a_i}\right)^3}{Z_k} \right] = \frac{\lambda_k^2 \cdot h}{4\pi^2}.$$

Wenn wir für $\left(\frac{a_i}{a_k}\right)$; $\left(\frac{a_k}{a_i}\right)$ die erste Aproximation einsetzen, also:

$$\left(\frac{a_i}{a_k}\right) = \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_k}\right)^2 \cdot \frac{Z_k}{Z_i}$$

nehmen, so erhalten wir für a_k:

$$a_k = \frac{\lambda_k^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2 \cdot Z_k} \cdot \left[1 + \frac{3}{4} \cdot \frac{\sum_{i<k} p_i \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_k}\right)^4 \left(\frac{Z_k}{Z_i}\right)^2}{Z_k} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\sum_{i>k} p_i \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_i}\right)^6 \cdot \left(\frac{Z_i}{Z_k}\right)^3}{Z_k} \right],$$

woraus für a_k:

$$a_k = \frac{\lambda_k^2}{Z_k} \left[1 + \frac{3}{4} \frac{\sum_{i<k} p_i \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_k}\right)^4 \left(\frac{Z_k}{Z_i}\right)^2}{Z_k} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\sum_{i>k} p_i \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_i}\right)^6 \left(\frac{Z_i}{Z_k}\right)^3}{Z_k} \right]$$

und aus (D) für die Konstante a:

$$a = \frac{Z - p}{2} \cdot \sum_k \frac{p_k \cdot \lambda_k^4}{Z_k^2} \cdot \left[1 + \frac{3}{4} \cdot \frac{\sum_{i<k} p_i \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_k}\right)^4 \left(\frac{Z_k}{Z_i}\right)^2}{Z_k} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\sum_{i>k} p_i \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_i}\right)^6 \cdot \left(\frac{Z_i}{Z_k}\right)^3}{Z_k} \right]^2.$$

Das ist der gesuchte Ausdruck der Konstanten a.

Es wird sich zeigen, daß man für a einen numerischen Wert bekommt, der sehr nahe an dem aus empirischen Daten erhaltenen liegt, wenn man annimmt:

1. Daß der Rumpf eines zweifach ionisierten Aluminiumatoms aus drei konzentrischen und einquantigen Elektronenringen gebaut ist.

2. Daß auf dem ersten Ringe vom Kerne acht Elektronen und auf dem zweiten und dritten Ringe vom Kerne ein Elektron kreist.

Nach der ersten Annahme haben wir:

$$\lambda_i = 1 \text{ und } k = 1, 2, 3$$

und:

$$Z_1 = Z - S_{p_1}; \quad Z_2 = Z - p_1 - S_{p_2};$$
$$Z_3 = Z - p_1 - p_2 - S_{p_3}.$$

Da für das Aluminium:

$$Z = 13$$

und nach der zweiten Annahme:

$$p_1 = 8; \quad p_2 = p_3 = 1; \quad p = 10,$$

so folgt aus dem Ausdruck von a, daß:

$$a = 0{,}374,$$

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Röntgenspektren. Diese Zeitschr. **19**, 298, 1918.

während wir aus der Erfahrung erhalten:

$$a = 0{,}351,$$

also eine sehr gute Übereinstimmung.

Für andere Anordnungen von p_1 und p_2 sind die Werte von a zu klein und wenn man die Bahnen als mehrquantig annimmt, erhält man zu große Werte von a.

Die hier erhaltene Struktur des Rumpfes weicht von der Kosselschen und Bohrschen ab, sie ist aber, da letztere noch keine numerische Bestätigung erfahren haben, nicht zu verwerfen.

(Eingegangen 5. August 1924.)

Das Bogenspektrum von Natrium.

Von Felix Joachim v. Wiśniewski.

In dieser Arbeit werde ich eine Theorie der Serientherme des Bogenspektrums von Natrium entwickeln.

Es wird sich nämlich zeigen, daß man sehr gute Übereinstimmung mit den empirisch bestimmten Korrektionen σ_f, σ_d findet, wenn man dem Rumpfe des neutralen Natriums eine ähnliche Struktur zuschreibt, als die, welche man für das zweifach ionisierte Aluminium erhalten hat[1]).

Der Rumpf des neutralen Natriums soll also nach dieser Analogie aus einem positiven Kerne und zwei einquantigen und konzentrischen Elektronenringen bestehen.

Auf dem ersten (vom Kerne) dieser Ringe sollen acht Elektronen und auf dem zweiten zwei Elektronen symmetrisch verteilt sein.

Die Bewegungsrichtungen der Elektronen auf den beiden Ringen sollen der Annahme nach beliebig sein, und die Bahnen sämtlicher Elektronen in einer und derselben Ebene liegen.

Wenn wir mit ϱ den Abstand des Leuchtelektrons vom Kerne bezeichnen, und mit c_k den Radius eines k-Ringes, so haben wir für den Abstand r des Leuchtelektrons von einem Elektron des k-Ringes:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\varrho}\left[1 + 2\frac{c_k}{\varrho}\cos\bar{\omega} + \frac{c_k^2}{\varrho}\right]^{-\frac{1}{2}},$$

woraus durch Reihenentwicklung:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\varrho} + \frac{c_k}{\varrho}\cos^2\bar{\omega}_k + \frac{1}{2}\frac{c_k^2}{\varrho^3}[3\cos^2\bar{\omega}_f - 1] + \frac{1}{2}[5\cos^3\bar{\omega}_k - 3\cos\bar{\omega}_k]\frac{c_k^3}{\varrho^4} + \frac{c_k^4}{\varrho^5}[4{,}375\cos^4\bar{\omega}_k - 3{,}75\cos^2\bar{\omega}_k + 0{,}375] + \cdots$$

wo $\bar{\omega}$ den Winkel zwischen c_k und ϱ bezeichnet.

1) Wiśniewski, vorstehende Arbeit.

Für die potentielle Energie des Leuchtelektrons und des k-Ringes folgt, aus der Annahme einer geraden und symmetrisch verteilten Zahl p_k der Elektronen, welche Annahme sich durch die Gleichungen:

$$\sum_1^{p_k}\cos\bar{\omega}_f = 0; \quad \sum_1^{p_k}\cos^3\bar{\omega}_k = 0$$

ausdrückt, folgender Ausdruck:

$$\sum\frac{e^2}{r} = \frac{p_k\cdot e^2}{\varrho} + \frac{1}{2}\frac{p_k\cdot e^2\cdot c_k^2\cdot[3\overline{\cos^2\bar{\omega}_k} - 1]}{\varrho^3} + \frac{p_k\cdot e^2\cdot c_k^4\cdot[4{,}375\overline{\cos^4\bar{\omega}_k} - 3{,}75\overline{\cos^2\bar{\omega}_k} + 0{,}375]}{\varrho^5}$$

wo für $\cos^2\bar{\omega}_k$ und $\cos^4\bar{\omega}_k$ die Mittelwerte $\overline{\cos^4\bar{\omega}_k}$, $\overline{\cos^2\bar{\omega}_k}$ eingesetzt sind.

Die potentielle Energie U_0 des Leuchtelektrons und des Rumpfes (Kern + n Elektronenringe) ist dann:

$$U_0 = -\frac{(Z - \sum_1^n p_k)\cdot e^2}{\varrho} + \frac{e^2}{2}\cdot\frac{\sum_1^n p_k\cdot c_k^2\cdot[3\overline{\cos^2\bar{\omega}_k} - 1]}{\varrho^3} + \frac{e^2}{\varrho^5}\sum_1^n p_k\cdot c_k^4\cdot[4{,}375\overline{\cos^4\bar{\omega}_k} - 3{,}75\overline{\cos^2\bar{\omega}_k} + 0{,}375].$$

Da die kinetische Energie des Leuchtelektrons $\frac{m}{2}v^2$ (v-Geschwindigkeit) ist, so haben wir für den Ausdruck der totalen Energie H_0:

$$H_0 = \frac{mv^2}{2} - \frac{(Z - \Sigma p_k)e^2}{\varrho} + \frac{e^2}{2}\cdot\frac{\Sigma p_k c_k^2[3\overline{\cos^2\bar{\omega}_k} - 1]}{\varrho^3} + \frac{e^2\Sigma p_k c_k^4[4{,}375\overline{\cos^4\bar{\omega}_k} - 3{,}75\overline{\cos^2\bar{\omega}_k} + 0{,}375]}{\varrho^5}.$$

In der ersten Näherung haben wir:

$$\frac{1}{2}mv^2 - \frac{(Z - \Sigma p_k)e^2}{\varrho} = -\frac{N\cdot h\cdot(Z - \Sigma p_k)^2}{(n + n^1)^2},$$

wo n und n' ganze Zahlen sind.

Weitere Näherung finden wir, wenn wir in H_0 statt $\frac{1}{\varrho^3}$ und $\frac{1}{\varrho^5}$ die mittleren Werte $\left(\frac{1}{\varrho^3}\right)$, $\left(\frac{1}{\varrho^5}\right)$ einsetzen.

Wir haben dann:

$$H_0 = -\frac{N\cdot h\cdot (Z-\Sigma p_k)^2}{(n+n^1)^2} +$$
$$+\frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{\varrho^3}\right)\cdot \Sigma p_k c_k^2 [3\cos^2\bar{\omega} - 1] +$$
$$+ e^2\left(\frac{1}{\varrho^5}\right)\cdot \Sigma p_k c_k^4 \cdot [4{,}375\cos^4\bar{\omega}_k - 3{,}75\cos^2\bar{\omega}_k + 0{,}375].$$

Da in erster Näherung ϱ dem Radius einer Ellipse gleich ist, so haben wir für $\left(\frac{1}{\varrho^\nu}\right)$ folgenden Ausdruck:

$$(\alpha)\qquad \left(\frac{1}{\varrho^\nu}\right) = \frac{(4\pi^2\cdot e^2\cdot m)^\nu}{h^{2\nu}\cdot (n+n^1)^{2\nu}}\cdot (Z-\Sigma p_k)^\nu \cdot \int_0^{2\pi} \frac{d\omega}{(1+\varepsilon\cos\omega)^{\nu-1}},$$

wo ω die exzentrische Anomalie bezeichnet und

$$\varepsilon = \sqrt{1-\frac{n^2}{(n+n^1)^2}}$$

die Exzentrizität ist.

Aus demselben Grunde haben wir in erster Näherung:

$$(\beta)\qquad m\cdot\varrho^2\cdot\varphi_\varrho = \frac{n\cdot h}{2\pi}.$$

Aus (α) erhalten wir:

$$(\gamma)\qquad \left(\frac{1}{\varrho^3}\right) = \frac{32\cdot\pi^4\cdot e^4\cdot m^2}{h^4}\cdot N\cdot h\cdot \frac{(Z-\Sigma p_k)^3}{(n+n^1)^3\cdot n^3},$$

$$(\delta)\qquad \left(\frac{1}{\varrho^5}\right) = \frac{2\cdot(4)^4\cdot\pi^8\cdot e^8\cdot m^4}{h^8}\cdot N\cdot h\cdot \frac{(Z-\Sigma p_k)^5}{(n+n^1)^3\cdot n^7}\left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\frac{n^2}{(n+n^1)^2} - \frac{1}{3}\sqrt{1-\frac{n^2}{(n+n^1)^2}}\right],$$

wo

$$N\cdot h = \frac{2\pi^2\cdot m e^4}{h^2}.$$

Durch Einsetzen der Werte von (β), (γ), (δ) und

$$c_k = \delta_k\frac{h^2}{4\pi^2\cdot m\cdot e^2}$$

in den Ausdruck von H_0 erhalten wir:

$$H_0 = -\frac{N\cdot h\cdot (Z-\Sigma p_k)^2}{(n+n^1)^2}$$
$$+N\cdot h\cdot\frac{(Z-\Sigma p_k)^3}{(n+n^1)^3\cdot n^3}\cdot\Sigma p_k\cdot\delta_k^2\cdot(3\cos^2\bar{\omega}_k - 1) +$$
$$+2N\cdot h\cdot\frac{(Z-\Sigma p_k)^5}{(n+n^1)^3\cdot n^7}\cdot\left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\frac{n^2}{(n+n^1)^2} - \frac{1}{3}\sqrt{1-\frac{n^2}{(n+n^1)^2}}\right]\cdot\Sigma p_k\delta_k^4[4{,}375\cos^4\bar{\omega}_k - 3{,}75\cos^2\bar{\omega}_k + 0{,}375],$$

wo

$$m c_k^2\dot{\varphi}_k = \frac{\lambda_k\cdot h}{2\pi}.$$

H_0 können wir auch schreiben:

$$H_0 = -\frac{N\cdot h(Z-\Sigma p_k)^2}{(n+n'+\sigma)^2},$$

wo

$$\sigma = \frac{1}{2}\frac{(Z-\Sigma p_k)\cdot\Sigma p_k\delta_k\cdot(3\cos^2\bar{\omega}_k - 1)}{n^3} +$$
$$+\frac{(Z-\Sigma p_k)^2}{n^7}\left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\frac{n^2}{(n+n')^2} - \frac{1}{3}\sqrt{1-\frac{n^2}{(n+n')^2}}\right]\cdot\Sigma p_k\delta_k^4[4{,}375\cos^4\bar{\omega}_k - 3{,}75\cos^2\bar{\omega}_k + 0{,}375]$$

ist.

Da aber

$$\cos^2\bar{\omega}_k = \frac{1}{2};\quad \cos^4\bar{\omega}_k = \frac{3}{8}$$

ist, so folgt, daß:

$$(A)\qquad \sigma = \frac{1}{4}\frac{(Z-\Sigma p_k)\cdot\Sigma p_k\delta_k^2}{n^3} + 0{,}211\cdot\frac{(Z-\Sigma p_k)^3\cdot\Sigma p_k\delta_k^4}{n^7}\left[1 - \frac{1}{3}\frac{n^2}{(n+n^1)^2} - \frac{2}{9}\sqrt{1-\frac{n^2}{(n+n^1)^2}}\right].$$

Für δ_k haben wir aus einer früher veröffentlichten Arbeit[1]):

$$\delta_k = \frac{\lambda_k^2}{Z_k}\left[1 + \frac{3}{4}\cdot\frac{\sum_{i>k} p_i\left(\frac{\lambda_i}{\lambda_k}\right)^4\cdot\left(\frac{Z_k}{Z_i}\right)^2}{Z_k} - \frac{1}{2}\cdot\frac{\sum_{i>k} p_i\left(\frac{\lambda_k}{\lambda_i}\right)^6\left(\frac{Z_i}{Z_k}\right)^3}{Z_k}\right],$$

wo:

$$Z_2 = Z - \sum_1^{k-1} p_k - S_k.$$

Da der Hypothese nach wir im Natriumrumpfe nur zwei Ringe ($k = 1, 2$) haben, welche einquantig sind ($\lambda_1 = \lambda_2 = 1$), so erhalten wir für δ_1 und δ_2:

$$\delta_1 = \frac{1}{Z_1}\left[1 - \frac{1}{2}\frac{p_2\left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^3}{Z_1}\right];\quad Z_1 = Z - S_1,$$

$$\delta_2 = \frac{1}{Z_2}\left[1 + \frac{3}{4}\frac{p_1\left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^2}{Z_2}\right];$$
$$Z_2 = Z - (p_1 + p_2) - S_2.$$

1) Vorstehende Arbeit, S. 479.

Da aber im Natriumrumpfe ($Z = 11$) der Annahme nach:

$$p_1 = 8, \quad p_2 = 2$$

ist, woraus folgt:

$$Z - (p_1 + p_2) = 1,$$

so erhalten wir aus (A) folgenden Ausdruck für σ:

$$(A') \quad \sigma = \frac{1}{n^3}\left[0{,}1102 + \frac{0{,}0046}{n^4}\left(1 - \frac{1}{3}\frac{n^2}{(n+n')^2} - \frac{2}{9}\sqrt{1 - \frac{n^2}{(n+n')^2}}\right)\right].$$

In den untenstehenden Tabellen sind die empirisch bestimmten Werte von σ_p, σ_d mit den aus der Formel (A') berechneten zusammengestellt.

	σ[1]	
	$p\,(n+n'=2)$	$d\,(n+n'=3)$
n	1	2
σ berechnet	0,1134	0,0138
σ emp.	0,095[2]) — 0,1447	0,013

Wie man aus dieser Tabelle sieht, stimmen die berechneten Werte von σ gut mit den beobachteten überein, so daß unsere Annahme über die Struktur des Rumpfes des neutralen Natriums als wahrscheinlich angesehen werden kann.

Wir können jetzt durch Analogie aus dem Natriumrumpfe auf den Neonrumpf ($Z = 10$) schließen. Der Neonrumpf sollte also durch Analogie aus einem Kerne und zwei einquantigen und konzentrischen Elektronenringen gebaut sein.

Auf dem ersten Ringe (vom Kerne) befinden sich 8 Elektronen und auf dem zweiten 1 Elektron. Daß diese Struktur zu Folgerungen führt, die in Übereinstimmung mit der Beobachtung bleiben, werden wir unten zeigen.

Die Differenz der Ionisationsspannung[3]) (21,5 Volt) und der zweiten Anregungsspannung (18,45 Volt) soll dem Werte des $2p$-Termes gleich sein.

Für den letzteren haben wir:

$$2p = \frac{-N \cdot h}{(n+n'+\sigma)^2},$$

wo:

$$\sigma = \frac{1}{4}\frac{\sum_1^2 p_k \alpha_k^2}{n^3}$$

ist.

1) Aus den Zahlen berechnet, die sich im Buche von Konen: „Das Leuchten der Gase und Dämpfe" befinden.

2) Aus der Anregungs- und Ionisationsspannung berechnet.

3) S. Hertz, „Über Anregungs- und Ionisierungsspannung von Neon und Argon". Zeitschr. f. Phys. 18, 307, 1923.

Für α_1 und α_2 haben wir:

$$\alpha_1 = \frac{1}{Z - S_1}\left[1 - \frac{1}{2}\frac{p_2\left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^3}{Z_1}\right],$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{Z - p_1}\left[1 + \frac{3}{4}\frac{p_1\left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^2}{Z_2}\right],$$

wo:

$$p_1 = 8; \quad p_2 = 1; \quad S_1 = 2{,}8.$$

Durch Einsetzen der numerischen Werte erhalten wir:

$$\sigma = \frac{0{,}132}{n^3}$$

und für den p-Term, da nach Analogie mit Natrium $n = 1$ gesetzt wird, folgt:

$$\sigma = 0{,}132.$$

Für $2p$ erhalten wir also, weil:

$$Nh = 13{,}53 \text{ Volt}$$

ist

$$2p = -2{,}98 \text{ Volt},$$

während wir aus der Differenz der Ionisationsspannung und der zweiten Anregungsspannung erhalten:

$$+2p = -21{,}5 \text{ Volt} + 18{,}45 \text{ Volt} = -3{,}05 \text{ Volt}.$$

Die Übereinstimmung ist also gut.

(Eingegangen 21. August 1924.)

Beiträge zur Theorie des Polarimeters Martens.

Von J. J. Tichanowsky.

Bei der Messung der Polarisationsgröße (d. h. das Verhältnis der Intensität des polarisierten Lichtanteils zu der des Gesamtlichtes) mit Hilfe des Polarimeters Martens[1]) kommen abgesehen von unvermeidlichen zufälligen Fehlern, welche in genügendem Maße durch entsprechende Häufung der Messungen unschädlich gemacht werden können, noch systematische Fehler, sogar bei vollständig genauer Konstruktion des Apparates hinzu.

Als die wesentlichen Teile des Polarimeters Martens erscheinen das doppelbrechende Prisma und der Nicol. Die Messung der Polarisationsgröße wird bekanntlich folgendermaßen ausgeführt: 1. Man stellt den Nicol so ein, daß seine Hauptschnittebene mit den Hauptschnittebenen des doppelbrechenden Prismas den Winkel von 45° bildet („neutrale Lage" des

1) Phys. Zeitschr. 1, 299, 1900.

Nicols, welche dem „Nullpunkt" des Nicols entspricht). 2. Man dreht in dem zu untersuchenden partiell polarisierten Licht den ganzen Apparat, bis die beiden Vergleichsfelder gleiche Helligkeit zeigen (durch dieses Verfahren stellt man die Lage der Polarisationsebene des zu untersuchenden Lichtes fest). 3. Darauf dreht man den ganzen Apparat um seine Achse um 45^0, wobei eine von den Hauptebenen des doppelbrechenden Prismas mit der Polarisationsebene des zu untersuchenden Lichtes zusammenfällt und 4. dreht dann den Nicol um solchen Winkel α, gerechnet von der neutralen Lage, daß die Vergleichsfelder gleiche Helligkeit bekommen. Indem wir die Polarisationskomponenten des zu untersuchenden Lichtes durch a und b bezeichnen, erhalten wir die bekannte Formel

$$p = \frac{a-b}{a+b} = \sin 2\alpha,$$

welche zur Ausrechnung der Polarisationsgröße (p) dient.

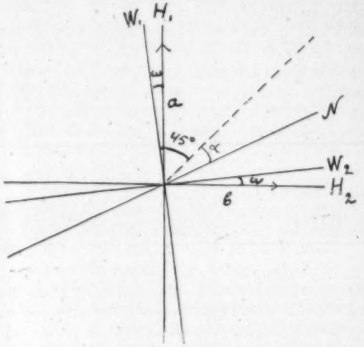
Die zufälligen Fehler bei der Ablesung α können selbstverständlich durch eine entsprechende Zahl von Ablesungen unschädlich gemacht werden. Der systematische Fehler bei der Bestimmung des Winkels α, welcher durch die fehlerhafte Bestimmung des Nullpunktes des Nicols bedingt wird, kann ausgeschaltet werden, wenn man diesen Winkel bei verschiedenen Lagen des Apparates mißt, d. h. wenn man bald die eine, bald die andere Hauptschnittebene des doppelbrechenden Prismas mit den Polarisationsebenen zusammenfallen läßt, wie man auch gewöhnlich zu verfahren pflegt. Aber auf die Ablesung (α) des Nicols wird noch der Fehler bei der Feststellung der Polarisationsebene einen systematischen Einfluß ausüben, wobei dieser Fehler

1. als ein zufälliger und
2. als systematischer, durch den Fehler im Einstellen der neutralen Nicolslage hervorgerufen,

hinzukommt.

Lassen wir uns die Frage nach dem Einfluß des Fehlers bei der Feststellung der Lage der Polarisationsebene erörtern. Nehmen wir an, daß die Polarisationsebene des zu untersuchenden Lichtes unrichtig bestimmt ist, und daß die Hauptschnitte (W_1 und W_2) des doppelbrechenden Prismas nach der Drehung um 45^0 (s. oben) nicht genau mit der Polarisationsebene dieses Lichtes (H_2) und der zu ihr senkrechten Ebene (H_1) zusammenfallen, sondern mit ihr einen Winkel w (Fig. 1) bilden. Dann werden die Komponenten des durch das doppelbrechende Prisma durchfallenden Lichtes:

$$a\sin^2 w + b\cos^2 w \quad \text{und} \quad a\cos^2 w + b\sin^2 w.$$



Die Gleichheit der Helligkeit der Vergleichsfelder wird durch die Bedingung

$$[a\sin^2 w + b\cos^2 w]\cos^2(45-\alpha) = [a\cos^2 w + b\sin^2 w]\sin^2(45-\alpha),$$

wo α den oben bezeichneten Wert hat, verwirklicht.

Aus der erhaltenen Beziehung folgt, daß die beobachtete Polarisationsgröße des Lichtes (p') in folgendem Verhältnis zur wahren Polarisationsgröße p stehen wird

$$p' = p\cos 2w. \qquad (1)$$

Somit üben die zufälligen Fehler bei der Feststellung der Lage der Polarisationsebene stets einen senkenden Einfluß auf die zu messende Polarisationsgröße aus. Diese Formel ist also zu benutzen, um diesen Einfluß zu bezeichnen, wenn w bekannt ist; wenn z. B. $w = 1^0$ und $p = 100$ Proz. ist, so wird $p - p' = 0{,}05$ Proz.

Lassen wir uns weiter die Frage nach dem Einflusse des Fehlers in der Bestimmung des Nullpunktes des Nicols auf die Bestimmung der Polarisationsebene des zu untersuchenden Lichtes erwägen.

Nehmen wir an, daß der Nicol nicht auf den Nullpunkt eingestellt ist, sondern von dieser Lage um den Winkel ε abweicht. Wenn wir dann die Polarisationskomponenten des durch das doppelbrechende Prisma durchgehenden Strahles mit a_1 und b_1 bezeichnen, erhalten wir gleiche Helligkeit der Vergleichsfelder bei solchen Werten a_1 und b_1, welche der Bedingung

$$a_1\sin^2(45-\varepsilon) = b_1\cos^2(45-\varepsilon)$$

entsprechen.

Selbstverständlich muß $a_1 > b_1$ sein und darum fallen die Hauptschnittsebenen mit der Polarisationsebene des zu untersuchenden Lichtes und der senkrecht dazu nicht zusammen, son-

dern bilden einen Winkel w'; bei der Bezeichnung der Polarisationskomponenten dieses Lichtes durch a und b, bekommen wir dann

$$a_1 = a\cos^2(45 - w') + b\sin^2(45 - w')$$
und $$b_1 = a\sin^2(45 - w') + b\cos^2(45 - w').$$

Setzen wir diese Werte a_1 und b_1 in die obige Formel ein, so haben wir

$$\sin 2a = p \sin 2w',$$

oder bei kleinem ε und w'

$$\varepsilon = pw'. \qquad (2)$$

Diese Formel erlaubt uns, den Fehler (w') in der Bestimmung der Lage der Polarisationsebene, welcher vom Fehler (ε) bei der Festlegung des Nullpunktes des Nicols herrührt, zu berechnen.

Im allgemeinen Falle kann man den Fehler bei der Bestimmung der Polarisationsebene als die Summe $w + w'$ betrachten. Nach (1) und (2) haben wir dann die Formel

$$\triangle p = p\left[1 - \cos 2\left(w + \frac{\varepsilon}{p}\right)\right], \qquad (3)$$

welche uns gleich den Fehler ($\triangle p$) in der Polarisationsgröße, welcher durch den Fehler w in der Bestimmung der Polarisationsebene und durch den Fehler ε in der Bestimmung des Nullpunktes des Nicols hervorgerufen wurde, zu bestimmen gestattet.

Die obigen Formeln (1), (2) und (3) wurden der Versuchsprüfung unterzogen, welche die völlige Übereinstimmung der ausgerechneten und beobachteten Werte zeigte.

Die praktische Bedeutung dieser Formeln für den Fall, daß man nach möglichster Verfeinerung der polarimetrischen Messungen sowohl im Laboratorium, als auch am Himmelsgewölbe strebt, scheint mir klar zu sein.

Simferopol, 9. September 1924. Phys. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 17. September 1924.)

Zur Frage über den elektrischen Widerstand metallischer Aggregate.

Von W. Esmarch.

In seiner Arbeit „Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate“ [1]) berührt Herr Lichtenecker meine auf diesen Gegenstand bezüglichen Messungen [2]) und findet, daß dieselben theoretisch unmögliche, nämlich zu hohe Werte für den Widerstand der gemessenen Aggregate liefern. Demgegenüber muß ich feststellen, daß meine Messungen innerhalb der von mir (l. c. S. 146) angegebenen Genauigkeitsgrenze (Fehler im allgemeinen nicht größer als 1 Proz.) richtig sind, und daß die etwas größeren Abweichungen von den theoretisch möglichen Werten, die Herr Lichtenecker festzustellen geglaubt hat, durch die Art der von ihm vorgenommenen Reduktion meiner Resultate auf $w_1 = 1$ hereingekommen sind. Herr Lichtenecker hat dabei sonderbarerweise von allen meinen Versuchsreihen gerade nur diejenige zur Prüfung herangezogen, welche von mir (l. c. S. 146) ausdrücklich als weniger befriedigend bezeichnet ist, da hier offenbar systematische Fehler vorliegen, wenn auch die einzelnen Zahlen die Fehlergrenze kaum erheblich überschreiten dürften. Nun hat aber Herr Lichtenecker zum Zweck der Vergleichung mit seinen errechneten Werten meine experimentell gefundenen Zahlen auf $w_1 = 1$ reduziert, indem er dieselben durch den Wert für $\vartheta = 0$ dividiert [1]). Liegt nun der Versuchsfehler für diesen Wert nach der einen Seite, für die anderen Werte dagegen nach der entgegengesetzten Seite (was bei der fraglichen Reihe sehr wahrscheinlich ist), so addieren sich die beiden Fehler, und Abweichungen von 2 Proz. und mehr sind dann durchaus möglich, selbst wenn der Fehler der Einzelwerte 1 Proz. nicht beträchtlich überschreitet. So erklärt es sich leicht, daß die von Herrn Lichtenecker reduzierte Kurve zum Teil etwas außerhalb des theoretischen Intervalles zu liegen kommt. Ich muß aber hier ausdrücklich feststellen, daß dies nur bei dieser einzigen Reihe der Fall ist, während alle die anderen zahlreichen von mir gemessenen Reihen auch reduziert durchgängig innerhalb der theoretischen Intervalle liegen, wie Herr Lichtenecker sich leicht selbst durch Nachrechnen überzeugen kann [2]). Durch die Rechnungen von Herrn Lichtenecker wird also die Zuverlässigkeit der von mir gemessenen Werte innerhalb der Genauigkeitsgrenzen in keiner Weise erschüttert. Diese Genauigkeit (1 Proz.) ist aber vollständig ausreichend, um eine ganze Reihe von Tatsachen und Regelmäßigkeiten hervortreten zu lassen. Denn was Herr Lichtenecker in seiner Arbeit über den geringen

1) K. Lichtenecker, Phys. Zeitschr. **25**, 169, 193, 225, 1924.

2) W. Esmarch, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **19**, 141, 1922.

1) Es bedeutet w_1 den Widerstand des besser leitenden Bestandteiles und ϑ die Volumkonzentration des anderen Bestandteiles.

2) Für die in meinen Tabellen IX, XI und XIII enthaltenen Versuchsreihen finden sich die entsprechenden Werte in dessen Tabellen IX u. XI. Die genauen Werte von K für meine Tabellen VIII u. XII sind 2,70 u. 0,37 (die dort angegebenen Zahlen 3 u. $^1/_3$ sind abgerundete Werte).

Einfluß von Gestalt und Lage der eingebetteten Teilchen feststellt, sowie der allgemeine Charakter der Kurven in Abhängigkeit vom Verhältnis der Leitfähigkeiten, ist ja zum Teil in den Arbeiten von Herrn Benedicks bezw. von mir schon früher aus den Messungen gefolgert worden.

Schließlich möchte ich noch besonders hervorheben, daß ich in meiner Arbeit zwar die theoretische Berechnungsweise von Herrn Lichtenecker in seinem früheren Aufsatz[1]) beanstandet habe, nicht aber seine Resultate. Meine experimentelle Prüfung dieser Resultate (sie bezogen sich auf das Schachbrettmodell) ist nicht ungünstig für Herrn Lichtenecker ausgefallen, indem die Abweichungen im allgemeinen nicht mehr als 2—3 Proz. betrugen bei nicht zu großen Werten des Verhältnisses $\frac{w_1}{w_2}$. Das Ungenügende der theoretischen Ableitung wird dadurch natürlich nicht behoben. Aber der empirische Wert der abgeleiteten Formel wird ausdrücklich anerkannt.

Zusammenfassend möchte ich feststellen, daß durch Herrn Lichteneckers Rechnungen die Richtigkeit meiner Messungen nicht in Zweifel gezogen wird. Es herrscht vielmehr erfreuliche Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Ich halte daher alles in meiner Arbeit Mitgeteilte auch jetzt noch ausdrücklich aufrecht.

1) K. Lichtenecker, Phys. Zeitschr. **10**, 1005, 1909.

Berlin-Siemensstadt, den 4. September 1924. Elektrochemisches Laboratorium. Siemens und Halske A. G.

(Eingegangen 17. September 1924.)

Über Vergleichung von Kapazitäten mittels einer Eingitterröhre.

Von K. Gorbatscheff.

Auf Grund der Eigenschaften der Glühkathodenröhren haben Karolus und Prinz Reuß[1]) eine Methode zur Messung von Kapazitäten mitgeteilt.

Da diese Methode nach Angabe der Verfasser mit genügend großer Genauigkeit erlaubt, Kapazitäten von 0,001 bis 10 M.-F. zu messen, war es erwünscht, diese Methode praktisch zu verwenden. Ich bediente mich einer modifizierten Methode, in welcher zur Messung der Spannungen anstatt eines Elektrometers eine zweite Glühkathodenröhre diente[1]). An das Gitter dieser Glühkathodenröhre schaltete ich die negative Belegung des mit Hilfe des Anodenstromes der ersten Röhre aufgeladenen Kondensators. Mit genauer Kenntnis der Charakteristik dieser zweiten Eingitterröhre kann man eine Spannung bestimmen. Da in dieser Schaltung zwei Glühkathodenröhren benutzt werden für verschiedene Zwecke aber zeitlich nacheinander, ergab sich die Möglichkeit, die Schaltung mit einer einzigen Eingitterröhre zu vereinfachen[2]).

In der Schaltung Karolus und Prinz Reuß und in meiner Schaltung ist ein Galvanometer zum Messen des Sättigungsstroms unbedingt nötig. Die Empfindlichkeit dieses Galvanometers muß genügend groß sein, besonders wenn man kleine Kapazitäten messen will.

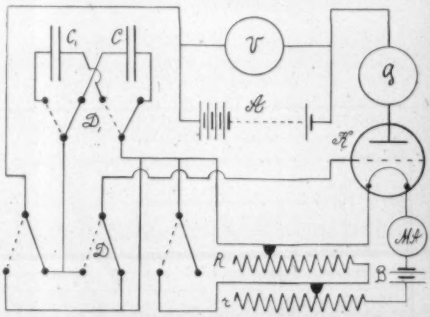


Fig. 1.

Jedoch kann man eine Vergleichung einer unbekannten und einer bekannten Kapazität ausführen mittels einer Schaltung, in welcher ein empfindliches Galvanometer nicht nötig ist. In dieser Schaltung (Fig. 1) bedeutet:

A = Hochspannungsanodenbatterie,
B = Heizbatterie,
C_1 = unbekannte Kapazität,
C = bekannte Kapazität,
D_1 = Umschalter, welcher die erste oder die zweite Kapazität zur Messung einschaltet,
D = Umschalter, welcher erlaubt entweder: 1. den Heizstrom zu verkleinern und die zu ladende Kapazität in die Anodenleitung einzuschalten, oder:

1) Karolus u. Prinz Reuß, Physik. Zeitschr. **22**, 362, 1921.

1) Gorbatscheff, Drahtlose Telegraphie und Telephonie Nr. 22, 483, 1923. (Russisch.)
2) Gorbatscheff, Drahtlose Telegraphie und Telephonie Nr. 24, 151, 1924. (Russisch.)

2. die geladene Kapazität in die Gitterleitung einzuschalten und den Heizstrom zu vergrößern,

G = Galvanometer in der Anodenleitung (1 Skt. $= 10^{-5}$ Amp.),

K = Eingitterröhre,

MA = Milliamperemeter im Heizkreis,

R, r = Schieberheostaten zum Regulieren des Heizstromes,

V = Voltmeter zum Messen der Spannung der Anodenbatterie.

Wenn man mit ein und demselben Strom i Kapazitäten C und C_1 ladet t und t_1 sec lang, dann laden sie sich bis zu Spannungen V und V_1 und wir werden haben:

$$\frac{CV}{t} = \frac{C_1 V_1}{t_1},$$

hieraus folgt:

$$C_1 = \frac{\frac{CV}{t}}{\frac{V_1}{t_1}}.$$

Zur Messung der Spannungen war die Kennlinienfamilie für die Eingitterröhre im Gebiet der Anodenspannungen 560—600 V und der negativen Gitterspannungen 45—90 V aufgenommen. Einige der erhaltenen Kurven sind auf Fig. 2 gezeichnet.

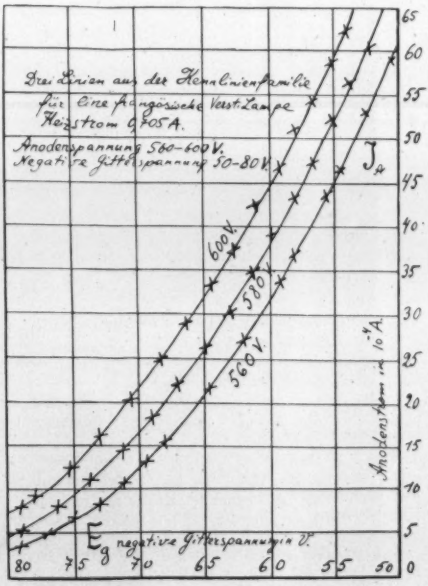


Fig. 2.

In den folgenden Tabellen gelten folgende Bezeichnungen:

C_1, C = die Größe der Kapazität in M.-F.,

t_1, t = Zeit der Ladung in Sek.,

E = Anodenspannung in Volt,

i = Stromstärke im Anodenkreis zur Zeit der Spannungsmessung in 10^{-5} Amp.,

V_1, V = Spannung der geladenen Kapazität in Volt. (Aus E und i mit Hilfe der Kennlinien entnommen.)

In der Tabelle I sind C_1 und C aus ein und demselben H. & Br.-Kapazitätskasten genommen. Heizstrom für Ladung ist 0,305 Amp.

In der Tabelle II ist C eine Kapazität aus dem H. & Br.-Kapazitätskasten, C_1 ist eine Batterie Leydener Flaschen. (Kapazität dieser Batterie gemessen mit Kapazitätsmeßbrücke von Seibt: 9900 cm oder 0,011 M.-F.) Heizstrom für Ladung ist 0,070 Amp.

Tabelle I.

C	t	E	i	V	$\frac{CV}{t}$
0.02	60	594,0	176,0	71.1	0,0237
0,02	80	600,5	102,8	77,2	0,0193
0,02	70	594.0	176,0	71.1	0,0203
0,03	90	585.0	235.0	66,8	0.0223
0,03	100	594.0	176,0	71.1	0,0213
0,03	110	595,5	117,6	75.7	0,0206
0.04	120	585.0	235.0	66,8	0,0223
0,04	130	594,0	176,0	71,1	0,0219
0,04	150	600,5	102,8	77,2	0,0206
				Mittel	0.0214

$C_1 = 0{,}004$; $t_1 = 15$; $V_1 = 85$; ($E_1 = 606$; $i_1 = 44{,}0$); $\frac{V_1}{t_1} = 5{,}67$; hieraus folgt $C_1 = \frac{0{,}0214}{5{,}67} = 0{,}0038$ mit Fehler ca. 5 Proz.

Aus diesem Beispiel sieht man, daß der Fehler 5 Proz. erreicht. Ein Teil dieses Fehlers beruht auf Beobachtungsfehlern.

(Im zweiten Falle sind in 3—4 Sek. Ablesungen von drei Meßapparaten, Schaltung der Eingitterröhre für Ladung und Umschaltung der geladenen Kapazität für Messung ihrer Spannung gemacht.)

Tabelle II.

C	t	E	i	V	$\frac{CV}{t}$
0,08	2,5	592,5	193,0	70,0	0,224
0,08	2,8	597,0	148,4	79,3	0,227
0,09	2,8	586,0	268,0	65,4	0,210
0,09	3,2	597,5	141,0	73,9	0,208
0,09	3,3	602,5	89,0	78,8	0,215
0,09	3,4	605,0	59,5	82,8	0,218
				Mittel	0,217

C_1	t_1	E_1	i_1	V_1	$\frac{V_1}{t_1}$
0,011	3,0	583,0	297,0	63,8	21,27
0,011	3,5	601,0	104,0	77,2	22,08
0,011	3,7	590,0	223,0	68,1	18,41
0,011	4,0	599,0	119,0	75,5	18,88
				Mittel	20,155

Hieraus folgt: $C_1 = \frac{0{,}217}{20{,}155} = 0{,}0107$ mit Fehler ca. 3 Proz.

Man kann übrigens annehmen, daß ein gewisser Teil des Fehlers davon herrührt, daß ein Teil des Stromes durch Isolationsfehler geht. Diese Annahme wird wahrscheinlich gemacht durch Messungen mit hintereinander geschalteten Kapazitäten, welche aus zwei H. & Br.-Kapazitätskasten genommen sind. Heizstrom für Ladung ist 0,150 Amp.

Tabelle III.

C	t	E	i	V	$\frac{CV}{t}$
0,025	14	602,0	89,0	78,7	0,140
0,025	14	603,5	74,0	80,5	0,144
				Mittel	0,142

C_1	t_1	E_1	i_1	V_1	$\frac{C_1 V_1}{t_1}$
0,01	5	598,0	134,0	73,7	14,74
0,01	5	594,0	178,0	71,0	14,20
0,01	5	592,5	193,0	70,0	14,00
				Mittel	14,31

Hieraus folgt: $C_1 = \frac{0{,}142}{14{,}31} = 0{,}0099$ mit Fehler ca. 1 Proz.

Die Arbeit ist in der wissenschaftlichen Prüfstation des transkaukasischen Kreis-Volkskommissariats für Post, Telegraph, Telephon und Radio in Tiflis im Februar ausgeführt.

München, 15. August 1924.

(Eingegangen 23. August 1924.)

BESPRECHUNGEN.

E. Wedekind, Stereochemie. Sammlung Göschen Nr. 201. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage. 8°, 134 S. m. 44 Figuren im Text. Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1923. GM. 1.—.

In der knappen Fassung des Göschen-Bändchens bringt der durch eigene Experimentalarbeiten auf diesem Gebiete erfahrene Verfasser die Anschauungen, welche sich die Chemiker über die Lagerung der Atome im Raume gebildet haben. Von dem seit 77 Jahren aufgespeicherten Tatsachenmaterial, in dem diese Anschauungen wurzeln, sind treffende Beispiele herausgehoben und gut aneinandergereiht. Die neuesten nach 1922 herausgekommenen wichtigen Experimentalarbeiten von K. v. Auwers, W. Hückel, Skita, Meisenheimer, Windaus u. a. konnten allerdings in dieser 3. Auflage keine Berücksichtigung mehr finden.

Naturgemäß am eingehendsten ist die Stereochemie des Kohlenstoffs mit den klassischen Untersuchungen von Pasteur, J. Wislicenus, van't Hoff, Le Bel, Baeyer, V. Meyer, E. Fischer und Walden behandelt. Man sieht weiter, mit welchem Erfolge die Forschung der letzten Jahrzehnte sich bemüht hat, Verbindungen des drei- und fünfwertigen Stickstoffs (Hantzsch, Werner, Pope, Wedekind u. a.), des Schwefels, Selens, Zinns (Pope, Smiles), Siliziums (Kipping), Phosphors (Meisenheimer) und Komplexe des Kobalts, Chroms, Eisens, Rhodiums usw. (Werner) aufzubauen, die ebenfalls einen Zusammenhang zwischen Asymmetrie der Molekel, Kristallform und optischer Aktivität erkennen lassen. Zum Schluß wird gezeigt, welchen Einfluß räumliche Faktoren auf chemische Reaktionen haben (Spannungstheorie, sterische Hinderung). Besonders wertvoll ist, daß der Verfasser auch auf die Grenzen der gewonnenen Erkenntnisse und noch ungeklärte Widersprüche, namentlich in den Kapiteln des Stickstoffs und der sterischen Bedingtheit der Reaktionen, hinweist. H. Wienhaus.

H. Rothe, Einführung in die Tensorrechnung. 179 S. m. 23 Abbildungen. Wien, L. W. Seidel & Sohn 1923. Geheftet M. 5.—.

Das Buch bildet den ersten Teil eines infolge des frühen Todes des Verfassers unvollendet gebliebenen Werkes über moderne Tensorrechnung und behandelt die Tensoralgebra. Durch zahlreiche, größtenteils durchgerechnete Beispiele wird die Einführung wesentlich erleichtert. Dagegen tritt, wie mir scheint, für den Lernenden eine nicht unwesentliche Erschwerung dadurch ein, daß der Verfasser nicht, wie es sonst wohl üblich ist, von gewöhnlichen linearen Transformationen ausgeht. Vielmehr bringt Rothe gleich die allgemeinsten Transformationen, die erst in den Differentialen linear sind und definiert unter Zugrundelegung der linearen infinitesimalen Transformationen die Begriffe der kovarianten und kontravarianten Vektoren und allgemein der Tensoren. Sieht man

von diesem Mangel ab, so ist das Buch als überaus klar und anschaulich geschrieben jedem zur Einführung zu empfehlen. Das Buch ist elementar gehalten und beschränkt sich auf eine Einführung in die Tensoralgebra, bringt also nach Festlegung des Begriffes von kovarianten und kontravarianten Vektoren die einfachsten Operationen mit diesen, dann den allgemeinen Tensorbegriff, behandelt ausführlich die symmetrischen und schief symmetrischen Tensoren und schließt mit der Betrachtung von linearen Vektormannigfaltigkeiten und Tensorfeldern. E. Hilb.

K. Hahn, Grundriß der Physik. II. Teil für die Oberstufe höherer Lehranstalten und für Fachschulen. 2. Auflage. Gr. 8°. VII u. 300 S. Mit 336 Figuren. Leipzig, B. G. Teubner. 1924. Geb. M. 5.—.

Das Buch bringt für den Unterricht in Experimentalphysik den Lehrstoff einer dreijährigen Oberstufe; der neueren Entwicklung der Physik wird durch ein besonderes Schlußkapitel Rechnung getragen, welches der Verfasser „Grundzüge des heutigen physikalischen Weltbilds" betitelt; er behandelt hierin die Relativitätstheorie und die moderne Lehre vom Atom. Die Vorzüge des Buches liegen in der klaren und knappen Darstellung, welche nur das Gerippe des Unterrichts bieten will; hierdurch wird einerseits dem Schüler die Übersicht erleichtert, andererseits dem Lehrer eine gewisse Freiheit für die weitere Ausgestaltung des Unterrichts gelassen. Das Buch dürfte sich in den Kreisen der Lehrer viele Freunde erwerben. Sieger.

N. E. Nörlund, Differenzenrechnung. Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen. Band XIII. Springer, Berlin. 1924. 551 S. mit 54 Textfiguren. M. 24.—, geb. M. 25,50.

Im Jahre 1911 ist das Buch von Guldberg und Wallenberg, Theorie der linearen Differenzengleichungen, erschienen, das den Stand des Wissens auf jenem Gebiet zu jener Zeit ausgezeichnet darstellt. Ein Vergleich jenes Buches mit dem vorliegenden zeigt die ungeheure Entwicklung der Theorie in dieser kurzen Zeitspanne. In Nörlund haben wir einen der bedeutendsten, bahnbrechenden Forscher auf diesem Gebiete, der in funktionentheoretischer Hinsicht hier unbestritten der größte ist, und so bedeutet das vorliegende Buch für den Mathematiker und den an der Mathematik interessierten Physiker von vornherein etwas Wichtiges. Im einzelnen enthält das Buch zunächst die Grundbegriffe, wie Differenzen und Mittelwerte, sowie verschiedene Interpolationsformeln, die letzteren wohl zum ersten Male in systematischer Darstellung. Kapitel 2—7 bringen als inverse Prozesse der Differenzen die einfachen und mehrfachen Summen, insbesondere aber eine ausführliche Theorie der gewöhnlichen und höheren Bernoullischen und Eulerschen Polynome in rühmenswert übersichtlicher und eingehender Weise. Die beiden folgenden Kapitel entwickeln die Theorie der Interpolationsreihen und Fakultätenreihen, die in der Theorie der Differenzengleichungen dieselbe Rolle spielen, wie die Potenzreihen bei Differentialgleichungen. Ebenso wie die Potenzreihen haben jene Reihen selbständiges Interesse und manches wichtige alte Problem wird von Nörlund bei ihnen gelöst. Kapitel 10—14 bringen dann die Integrationstheorie der linearen Differenzengleichungen, Kapitel 15 die reziproken Differenzen in ihrem Zusammenhang mit den Kettenbrüchen. Die für die Technik wichtigen Fragen der Differenzengleichungen werden kaum gestreift, dagegen findet sich in dem umfassenden Literaturverzeichnis auch eine Zusammenstellung der hierher gehörigen Arbeiten. Auch bringt das Buch zum Teil ganz neue Tabellen über Bernoullische und andere Zahlen, welche in der Differenzenrechnung und ihren Anwendungen, z. B. bei der numerischen Integration, eine große Rolle spielen.

Das Buch ist von einem Meister mit Meisterschaft geschrieben. Das Gebiet als solches ist aber in der Literatur noch nicht abgeschlossen bearbeitet; so bleibt denn trotz aller Vorzüge in dem Buche, wenigstens für mich, noch manches nicht vollständig Befriedigende. Aber reiche Anregung bietet das Buch jedem, der sich für Differenzenrechnung interessiert. E. Hilb.

Berichtigung.

Zu der Arbeit: Über Verdünnungsgesetze usw. Von Ph. Groß und O. Halpern. (Diese Zeitschr. **25**, 393, 1924.)

S. 394, Legende zu (2): $\varkappa = \dfrac{5{,}07 \cdot 10^9 \, z \sqrt{\alpha c}}{\sqrt[4]{DT}}$.

S. 394, (6): $(1-\alpha)c = \dfrac{c^2 f_\alpha{}^2(c)}{\varkappa}\left[1 - \dfrac{2\,c^2 f_\alpha(c) f_\alpha'(c) + 2\,c f_\alpha{}^2(c)}{\varkappa}\right]$.

S. 394, in den Formeln vor (1) und in (9) hat es x statt $\varkappa$ zu heißen.

S. 395, III, linke Spalte, letzter Absatz lies: nicht-unsehbar statt: unsehbar.

S. 395, unterhalb (16) lies: $z_k = z_k$ statt: $z_i = z_k$.

S. 395, in den Formeln (14), (15), (16) statt: c_2 lies: a.

S. 396, Fußnote 1 lies: Zeitschr. f. phys. Chemie **46**, 821, 1903 statt l. c.

S. 397, links zwischen Zeile 28 und 29 gehört: zu Tab. I.

S. 397, links zwischen Zeile 40 und 41 gehört: zu Tab. II und III.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. R. Dietzel und Dr. K. Täufel für angewandte Chemie.

Ernannt: Der ord. Professor der Physik an der Universität Tübingen Dr. Friedrich Paschen zum Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin, der Professor der Chemie am Centenary College of Louisiana in Shreveport P. M. Ginnings in gleicher Eigenschaft am North Carolina College for Women in Greensboro, der Professor der Chemie beim Sweet Briar College in Sweet Briar, Va. Albert Salathe zum Professor der Chemie am Centenary College of Louisiana in Shreveport, Dr. J. B. Lacroix zum Leiter der Abteilung für Chemie und Experimentalphysik an der Laval University Quebec, Dr. F. Rice zum Professor für Physikalisch-organische Chemie an der Johns Hopkins Universität in Baltimore.

Berufen: Der ord. Professor der Chemie an der Universität Greifswald Dr. Rudolf Pummerer in gleicher Eigenschaft an die Universität Erlangen.

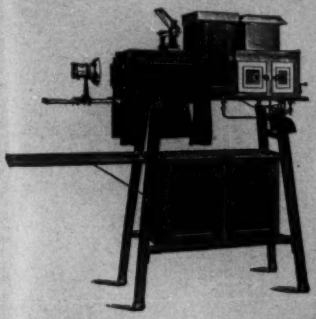
Gestorben: Der Privatdozent der Mathematik an der Technischen Hochschule Berlin Professor Dr. Paul Schafheitlin.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

MAX KOHL A.G. Chemnitz

Physikalische Apparate
Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel
in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Große Preise;
Turin: 2 Große Preise; Dresden: Großer Preis.



Kohls Megadiaskop. Projektions-Apparat für alle im Unterricht gebräuchlichen Projektionsarten, z. B. für durchfallendes Licht, für auffallendes Licht, für Mikroprojektion, Spektral-, Polarisations-Interferenzerscheinungen usw.

Carl Schleicher & Schüll
Düren, Rheinland

Schutz-Marke: Skizzir-Profil-Papier.

empfehlen

Millimeter-Zeichen- u. Pause-Papiere in Rollen, Bogen u. Blocks in unübertroffener Herstellung.
Koordinaten, Logarithmen-, Sinus- u. Windrosenpapiere.
Blätter für Registrierapparate aller Art.
Allerbeste: Zeichen-, Pause-, durchsichtige Entwurf-Papiere, Pauseleinwand.

Muster auf Anfrage kostenlos.

Prismen, Linsen, Platten
aus
Kalkspat, Flußspat, Quarz, Steinsalz, Glas.
Gyps- und Glimmerpräparate.

Preisliste gratis.

R. Halle Nachfolger, Optisches Institut.
Berlin-Steglitz.

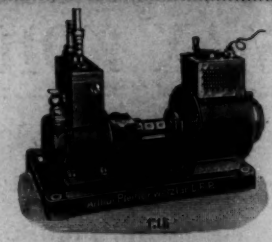
S. HIRZEL IN LEIPZIG

W. Moede
Experimentelle Massenpsychologie
Mit 16 Abb. 8°. (IX u. 239 S.) 1920.
Geh. G.-M. 4.—, $ —.95, geb. G.-M. 5.—, $ 1.20.

Der Betriebsleiter, der mit Arbeitermassen oder -gruppen zu tun hat, jeder, der Wirkungen auf die Massen auslösen will, alle werden in diesem Neuland von den Bäumen Früchte der Erkenntnis pflücken, die ihr geistiges Rüstzeug schärfen. Moede baut auf selbst erkanntem und verwertetem Tatsachenmaterial auf. Phantasieschlüsse sind ihm fremd. Und gerade deshalb ist seine Arbeit wertvoll. (Ingenieur-Zeitung.)

Bibliothek wird fortgesetzt.

Pfeiffer's



Rot. Kammer-Öl-Luftpumpe D.R.P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 120 cbm per Stunde

Photometer aller Systeme

Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.

Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge

Oscillographen

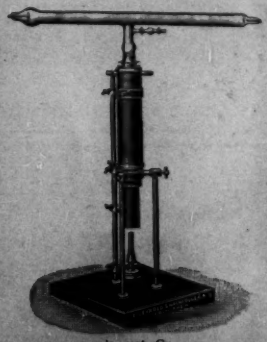
Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.
Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.

Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8
Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall
nach Prof. Gaede
D.R.P. und Auslandspatente angemeldet



$^1/_{10}$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm
„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.